ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 OCTOBRE 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. Harlow Shapley adresse en hommage à l'Académie quelques tirages à part de ses travaux d'astronomie.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort de M. le Général *Tilho*, pour la première ligne, M. Guillaume Grandidier obtient 41 suffrages contre 9 à M. Pierre Tardi.

Pour la seconde ligne, M. Pierre Tardi obtient 44 suffrages; il y a 2 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne...... M. Guillaume Grandidier.

En seconde ligne...... M. Pierre Tardi.

DÉSIGNATIONS.

M. Pierre Chevenard est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu le 2 décembre 1956 à Saint-Marc-sur-Seine (Côte-d'Or), à l'occasion de l'inauguration d'un monument à la mémoire de Louis-Paul Cailletet et du vingt-cinquième anniversaire de la Société des Forges de Chênecières.

CORRESPONDANCE.

M. Gaston Delépine prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. Henri Devaux.

Le Président du IX^E Pacific Science Congress annonce que ce Congrès aura lieu à Bangkok (Thaïland), entre le 18 novembre et le 9 décembre 1957, et invite l'Académie à s'y faire représenter.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1° Ministère des Affaires étrangères. Direction des Relations culturelles. Informations scientifiques. 1956. N° 1;
- 2° Manuels de calculs techniques. Volume II. Résolution numérique des systèmes d'équations linéaires, par Louis Couffignal;
 - 3º Monographies de chimie physique. Les dislocations, par J. FRIEDEL;
- 4º Les Maîtres de la Pensée scientifique. Expériences sur la digestion de l'Homme et des différentes espèces d'animaux, par Lazare Spallanzani. Reproduction en fac-similé de l'édition de 1787;
- 5° Ministry of Information and Broadcasting (India). Nuclear Explosions and their effects, foreword by Jawaharlal Nehru;
- 6° Monografie matematyczne (Warszawa). Tomes XX et XXI. *Topologie*, par Casimir Kuratowski. Volumes I et II. Deuxième édition;
- 7° Über die Persistenz des Maul- und Klauenseuche-Virus in der Leber und Milz des Rindes. Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Veletinär-Medizinischen Fakultät der Universität Bern, vorgelegt von Julius Niggli:
 - 8º Georges Baranescu. Calculul proceselor de ardere et Anexe;
 - 9º DIONISIE LINTIA. Pasarile din R. P. R. Vol. Al II-lea;
 - 10° N. TEODOREANU. Cum s-a format merinosul de Palas;
 - 11º Ion S. Antoniu. Chestiuni speciale de electrotehnica;
 - 12° V. Nicolau, A. Fromescu și M. Weissenberg. Betonul precomprimat;
 - 13° Valer Novacu. Introducere în Electrodinamica. Volumes I et II;
 - 14° N. N. Patraulea. Aerodinamica suprafetelor permeabile;
 - 15° I. Reichel. Chimia și tehnologia colorantilor azoici;
 - 16° ALEX. S. SANIELEVICI. Radioactivitatea. Fenomene si legi generale. Vol. I;
 - 17° Tudor Tanasescu. Manual de tuburi și circuite electronice. Vol. I.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — Formalisation du calcul propositionnel implicatif à No valeurs de Łukasiewicz. Note (*) de M. Alan Rose, présentée par M. Louis de Broglie.

Il a été démontré (¹) qu'une formalisation, saturée au sens faible, du calcul propositionnel à so valeurs de Łukasiewicz (²) ayant, comme foncteurs primitifs, l'implication et la négation, est donnée par la règle du modus ponens et les schémas d'axiomes suivants :

A1.
$$P \rightarrow (Q \rightarrow P)$$
;

A2.
$$(P \rightarrow Q) \rightarrow ((Q \rightarrow R) \rightarrow (P \rightarrow R));$$

A3.
$$PvQ \rightarrow QvP$$
;

A4.
$$(P \rightarrow Q)v(Q \rightarrow P)$$
;

A5.
$$(\overline{P} \to \overline{Q}) \to (Q \to P)$$
.

On définit l'alternation par

$$PvQ = df(P \rightarrow Q) \rightarrow Q.$$

L'objet de cette Note est de démontrer qu'en omettant le schéma A 5 on obtient une formalisation, saturée au sens faible, du calcul implicatif.

On peut déduire (3), des schémas A1-A3, les formules et les règles suivantes:

F1.
$$(P \rightarrow (Q \rightarrow R)) \rightarrow (Q \rightarrow (P \rightarrow R))$$
; F1A. $P \rightarrow P$;

F2.
$$((Q \rightarrow P) \rightarrow (R \rightarrow P)) \rightarrow ((P \rightarrow Q) \rightarrow (R \rightarrow Q));$$

F3.
$$(P \rightarrow Q) \rightarrow ((R \rightarrow P) \rightarrow (R \rightarrow Q))$$
.

R1. Substitutivité de l'équivalence.

R2. Si
$$P_4, \ldots, P_m, Q \vdash T$$
 et $R_4, \ldots, R_n, S \vdash T$ alors $P_4, \ldots, P_m, R_1, \ldots, R_n, QvS \vdash T$.

R3.
$$\Gamma_{i=1}^{\alpha} P_i Q$$
, $\Gamma_{i=1}^{\beta} R_i (Q \to S) \vdash \Gamma_{i=1}^{\alpha} P_i \Gamma_{i=1}^{\beta} R_i S$.

On tire des schémas F1 et F2:

F4.
$$(R \rightarrow P) \rightarrow (((P \rightarrow R) \rightarrow (Q \rightarrow R)) \rightarrow (Q \rightarrow P)).$$

Supposons maintenant que $\Phi(p_1, \ldots, p_n)$ soit une formule construite avec les variables d'énoncé p_1, \ldots, p_n au moyen de l'implication et de la négation et qu'en remplaçant, dans Φ , chaque sous-formule ayant la forme \overline{P} , en partant du fond, par $P \to Q$, on obtienne $\Psi(p_1, \ldots, p_n, Q)$.

Supposons en outre que les formules $R_1, \ldots, R_N(N \ge 0)$ soient construites avec les variables d'énoncé au moyen de l'implication seulement et qu'il ne se rencontre dans la formule Q aucune des variables p_1, \ldots, p_n ni aucune des variables qui se trouvent dans R_1, \ldots, R_N . Alors nous appellerons les formules ayant la forme

$$\Gamma_{l=1}^{N}(Q \rightarrow R_{l}) \Psi(p_{1}, \ldots p_{n}, Q)$$

les images Q de $\Phi(p_1, \ldots, p_n)$.

Lemme. — Si $\Phi(p_1, \ldots, p_n)$ est dérivable des schémas A 1-A 5 alors il existe une formule Q telle qu'une image Q de Φ est dérivable des schémas A 1-A 4.

Nous établirons ce lemme en appliquant le principe de l'induction forte au nombre μ des applications du modus ponens grâce auxquelles s'opère la déduction de Φ . Si $\mu = 0$ et que Φ soit un exemple d'un des schémas A 1-A 4, alors il existe une image Q de Φ laquelle est un exemple du même schéma d'axiomes. Si Φ est un exemple du schéma A 5, alors la sous-formule \overline{P} du schéma A 5 aura l'une des formes $\Gamma_{i=1}^m S_i T$, $\Gamma_{i=1}^m S_i \overline{U}$, où T est le nom d'une variable d'énoncé. Soit R une formule du calcul implicatif d'où les variables p_1, \ldots, p_n soient absentes. Remplaçons, dans S_i , chaque sous-formule ayant la forme \overline{X} , en partant du fond, par $X \to R(i=1,\ldots,m)$, et soit U_i la formule ainsi construite. Alors la formule

$$(\mathbf{R} \to \Gamma^m_{i=1}\,\mathbf{U}_i\mathbf{T}) \to (((\Gamma^m_{i=1}\,\mathbf{U}_i\mathbf{T} \to \mathbf{R}) \to (\mathbf{S} \to \mathbf{R})) \to (\mathbf{S} \to \Gamma^m_{i=1}\,\mathbf{U}_i\mathbf{T}))$$

est un exemple du schéma F 4. Donc, en se servant des schémas A1, A2 et F3, nous déduisons

$$(\mathbf{R} \to \mathbf{T}) \to (((\Gamma^m_{i=1} \, \mathbf{U}_i \mathbf{T} \to \mathbf{R}) \to (\mathbf{S} \to \mathbf{R})) \to (\mathbf{S} \to \Gamma^m_{i=1} \, \mathbf{U}_i \mathbf{T}))$$

qui donne, pour un choix convenable de S, une image R de Φ , pourvu que P ait la forme $\Gamma_{i=1}^m S_i T$.

Si P a la forme $\Gamma_{i=1}^m S_i \overline{U}$, alors la formule

$$(\mathbf{R} \rightarrow \Gamma_{i=1}^m \ \mathbf{U}_i(\mathbf{W} \rightarrow \mathbf{R})) \rightarrow (((\Gamma_{i=1}^m \ \mathbf{U}_i(\mathbf{W} \rightarrow \mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{R}) \rightarrow (\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{R})) \rightarrow (\mathbf{S} \rightarrow \Gamma_{i=1}^m \ \mathbf{U}_i(\mathbf{W} \rightarrow \mathbf{R})))$$

est un exemple du schéma F4. En nous servant des schémas A1 et A2 nous déduisons la formule

$$R \to \Gamma_{i=1}^m U_i(W \to R).$$

En appliquant le *modus ponens* aux deux dernières formules nous déduisons la formule

$$((\Gamma^m_{i=1}\,\mathbf{U}_i(\mathbf{W} \to \mathbf{R}) \to \mathbf{R}) \to (\mathbf{S} \to \mathbf{R})) \to (\mathbf{S} \to \Gamma^m_{i=1}\,\mathbf{U}_i(\mathbf{W} \to \mathbf{R})),$$

qui donne, pour un choix convenable de S et de W, une image R de Φ.

Maintenant nous tenons le lemme comme établi pour les nombres entiers audessous de μ et nous l'établissons pour μ . En vertu de notre hypothèse d'induction nous pouvons établir des images Q de formules ayant les formes

$$\Lambda(p_{i_1}, \ldots, p_{i_{\nu}}, q_1, \ldots, q_{\omega}), \quad \Lambda(p_{i_1}, \ldots, p_{i_{\nu}}, q_1, \ldots, q_{\omega}) \rightarrow \Phi(p_1, \ldots, p_n)$$

$$(1 \leq i_1 \leq n, \ldots, 1 \leq i_{\nu} \leq n, o \leq \omega).$$

Ces images ont les formes (*)

$$\Gamma_{i=1}^{N_1}\left(\mathbf{Q}\rightarrow\mathbf{S}_i\right)\mathbf{V},\qquad\Gamma_{i=1}^{N_2}\left(\mathbf{Q}\rightarrow\mathbf{T}_i\right)\left(\mathbf{V}\rightarrow\mathbf{W}\right).$$

Alors, en nous servant de R3, nous pouvons établir la formule

$$\Gamma_{i=1}^{N_1}(Q \to S_i) \Gamma_{i=1}^{N_2}(Q \to T_i) W$$

qui est une image Q de Φ.

Démonstration du théorème principal. — Soit $\Phi(p_1, \ldots, p_n)$ une formule du calcul implicatif laquelle prend toujours la valeur 1. Il résulte de notre lemme qu'il existe des formules Q, R_1, \ldots, R_N telles qu'il ne se rencontre dans la formule Q aucune des variables p_1, \ldots, p_n ni aucune des variables qui se trouvent dans R_1, \ldots, R_N , et que la formule

$$\Gamma_{i=1}^{N}(Q \rightarrow R_i) \Phi(p_1, \ldots, p_n)$$

est dérivable des schémas A 1-A 4. Si, d'un bout à l'autre de cette dérivation, nous remplaçons Q par R_i, nous obtenons une démonstration de la formule

$$\Gamma_{i=1}^{N}(R_{j}\rightarrow R_{i})\Phi(p_{1},\ldots,p_{n})$$
 $(j=1,\ldots,n).$

Désignons la formule $R_{\alpha} \to R_{\beta}$ par $V_{\alpha\beta}(\alpha, \beta = 1, \ldots, N; \alpha \neq \beta)$ et soit & un sous-ensemble de l'ensemble des formules $V_{\alpha\beta}$ tel que, pour toute paire de valeurs de α et de β , $V_{\alpha\beta}$ soit un membre de & si $V_{\beta\alpha}$ ne l'est pas, et seulement dans ce cas. Désignons les ensembles & par $\mathcal{E}_1, \ldots, \mathcal{E}_{\kappa}$, ou $\kappa = 2^{N(N-1)/2}$. Alors, en vertu des deux schémas A2 et F1A, il correspond à chaque nombre entier $l(1 \leq l \leq \kappa)$ un nombre entier $j(1 \leq j \leq n)$ tel que

$$\mathcal{E}_l \vdash \mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i \quad (i = 1, ..., \mathbf{N}).$$

Donc

$$\mathcal{E}_l \vdash \Phi(p_1, \ldots, p_n) \qquad (l = 1, \ldots, \varkappa).$$

Il résulte alors de R 2 et de A 4 que Φ est démontrable.

- (*) Séance du 8 octobre 1956.
- (1) La démonstration doit paraître prochainement dans un mémoire de l'auteur et de J. B. Rosser.
 - (2) Comptes rendus (Varsovie), Classe III, 23, 1930, p. 30.
 - (3) Voir la Note (1).
- (*) Nous pouvons tenir comme établi que les deux formules Q sont les mêmes. Cf., plus bas, le remplacement de Q par R_i .

THÉORIE DES ENSEMBLES. — Sur les ensembles linéaires ne portant pas de pseudomesures. Note de MM. Jean-Pierre Kahane et Raphaël Salem, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Construction d'ensembles parfaits totalement discontinus qui ne peuvent contenir le spectre d'une suite bornée que si celle-ci est une suite de coefficients de Fourier-Stieltjes.

Soit $E \subset (0, 2\pi)$ un ensemble fermé. Soit $\{c_n\}_{-\infty}^{\infty}$ une suite bornée dont le spectre est dans E, c'est-à-dire telle que la série $c_0x + \Sigma'(in)^{-4}c_ne^{inx}$ représente une constante dans chaque intervalle contigu à E. La série Σc_ne^{inx} est la série de Fourier d'une distribution de Schwartz portée par E, que nous propo-

sons d'appeler *pseudomesure* par analogie avec le cas où $\Sigma c_n e^{inx}$ est une série de Fourier-Stieltjes et représente une mesure.

Nous dirons que E est sans vraie pseudomesure si toutes les pseudomesures qu'il porte sont des mesures; en d'autres termes, si toute suite bornée $\{c_n\}$ dont le spectre est dans E est une suite de coefficients de Fourier-Stieltjes. Le but de cette Note est de montrer qu'il existe des ensembles parfaits E sans vraie pseudomesure.

Construction de E. — On construit l'ensemble E parfait totalement discontinu comme intersection d'ensembles $E^{(k)}$ ($k=1,2,\ldots$) emboîtés, chaque $E^{(k)}$ étant réunion de segments disjoints $I_j^{(k)} = [x_j^{(k)}, x_j^{(k)} + \delta^{(k)}]$ avec $1 \leq j \leq s^{(k)}$. On désignera par $\Delta_j^{(k)}$ l'intervalle $(x_j^{(k)} + \delta^{(k)}, x_j^{(k)})$. Pour chaque k les $x_j^{(k)}$ seront choisis de façon à constituer, avec $1, s^{(k)} + 1$ nombres indépendants. Cela permet, d'après la démonstration de Bohr du théorème de Kronecker, d'affirmer l'existence d'un nombre $N^{(k)}$ ne dépendant que des $x_j^{(k)}$ $(1 \leq j \leq s^{(k)})$ et tel que, pour toute mesure $d\mu$ portée par les $x_j^{(k)}$, on ait

$$\sup_{0 < n < \mathbf{N}^{(k)}} \left| \int_0^{2\pi} e^{inx} \, d\mu(x) \right| > \frac{\mathrm{I}}{2} \int_0^{2\pi} | \, d\mu(x) \, |.$$

Enfin on suppose que $\delta^{(k)}$ est pris assez petit pour ne dépasser aucun $|\Delta_j^{(k)}|$ ($1 \leq j \leq s^{(k)}$) et pour que $N^{(k)} s^{(k)} (\delta^{(k)})^{1/2} = o(1)$ quand $k \to \infty$.

E est sans vraie pseudomesure. — Soit en effet une suite bornée $\{c_n\}$ ayant son spectre dans E. Supposons d'abord $c_0 = 0$. Soit $\nu(x) \sim \Sigma(in)^{-1} c_n e^{inx}$. Considérons, pour chaque k, la mesure $d\mu^{(k)}$ portée par les $x_j^{(k)}$, dont la primitive $\mu^{(k)}(x)$ est égale sur chaque $\Delta_j^{(k)}$ à la valeur constante qu'y prend $\nu(x)$. Désignons par $c_n^{(k)}$ le coefficient de Fourier-Stieltjes d'ordre n de $\mu^{(k)}$. Il existe un entier positif $n < N^{(k)}$ tel que

(1)
$$4\pi |c_n^{(k)}| > \int_0^{2\pi} |d\mu^{(k)}|.$$

D'autre part,

$$2\pi(c_n-c_n^{(k)}) = in \int_0^{2\pi} e^{-inx} (v(x) - \mu^{(k)}(x)) dx$$

et cette dernière intégrale peut être prise sur $E^{(k)}$. Or, A désignant la norme de ν dans L^2 , on a

$$\int_{\mathbf{E}^{(k)}} \left| \mathbf{v}\left(x\right) \right| dx < \mathbf{A} \left| \mathbf{E}^{(k)} \right|^{1} = \mathbf{A} \left(s^{(k)} \, \delta^{(k)}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Sur chaque $\Delta_i^{(k)}$,

$$|\mu(x)| = |\nu(x)| < A |\Delta_j^{(k)}|^{-\frac{1}{2}} < A(\delta^{(k)})^{-\frac{1}{2}}$$

Comme $\mu(x)$ est constant dans $(x_j^{(k)}, x_{j+1}^{(k)})$, on a

$$\int_{\mathbb{R}^{|k|}} |\mu(x)| \, dx < \Lambda s^{(k)} \left(\mathring{\mathfrak{o}}^{(k)} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

D'où

(2)
$$|c_n - c_n^{(k)}| < Ans^{(k)} (\delta^{(k)})^{\frac{1}{2}} < AN^{(k)} s^{(k)} (\delta^{(k)})^{\frac{1}{2}} = o(1)$$

quand $k \to \infty$. D'après (1) et (2), les $\int |d\mu^{(k)}|$ sont bornées. En extrayant de la suite $\{d\mu^k\}$ une suite convergeant faiblement vers une mesure $d\mu$ on voit que les c_n sont précisément les coefficients de Fourier-Stieltjes de $d\mu$.

Si $c_0 \neq 0$, il suffira d'ajouter à $\{c_n\}$ la suite $\{-c_0 e^{-inv_0}\}$, $x_0 \in E$, qui représente une mesure ponctuelle portée par E, pour se ramener au cas précédent.

Citons quelques propriétés des ensembles sans vraie pseudomesure.

1° Disons qu'un ensemble fermé E est un ensemble de synthèse spectrale (ou : pour lequel la synthèse spectrale est possible) si, quelle que soit la suite bornée $\{c_n\}$ ayant son spectre dans E, et la série absolument convergente $\Sigma \gamma_n e^{inx}$ dont la somme s'annule sur E, on a $\Sigma \gamma_n c_{-n} = 0$. Les ensembles sans vraie pseudomesure sont des ensembles de synthèse spectrale (¹). Ceci est immédiat.

2° Disons qu'un ensemble fermé E est un ensemble de Carleson (resp. de Helson) si toute fonction continue sur E est prolongeable en la somme d'une

série
$$\sum_{0}^{\infty} \gamma_n e^{inx}$$
 (resp. $\sum_{-\infty}^{\infty}$) absolument convergente (2), (3). Les ensembles sans

vraie pseudomesure sont des ensembles de Helson.

3° On ne sait pas si la réciproque de ce dernier résultat est vraie, mais on sait que tout ensemble de Helson pour lequel la synthèse spectrale est possible est sans vraie pseudomesure (4).

4° En vertu d'un théorème de Helson (3), tout ensemble sans vraie pseudomesure est ensemble d'unicité pour le développement trigonométrique.

5° Soit E un ensemble sans vraie pseudomesure, ou plus généralement un ensemble de Helson. Dans toute progression arithmétique de N termes, il y a au plus [AlogN] points de E, A constante ne dépendant que de E. La démonstration de ce résultat sera publiée ultérieurement.

- (1) Le seul exemple connu jusqu'ici d'ensembles parfaits de synthèse spectrale est celui donné par Herz; Proc. Nat. Acad. Sciences U. S. A. 42, 1956, p. 42-43.
 - (2) CARLESON, Acta Mathematica, 87, 1952, p. 325-345.

(3) Helson, Studia Mathematica, 14, 1954, p. 209-213.

(*) Les propriétés 2° et 3° étaient connues de Helson en même temps que des auteurs Elles se démontrent en utilisant des théorèmes classiques d'analyse fonctionnelle.

GÉOMÉTRIE. — Sur la courbure normale des revêtements routiers ou analogues.

Note de M. RAYMOND F. SIMONIN, présentée par M. Georges Darmois.

Les véhicules qui roulent sur les routes modernes, les avions qui s'envolent ou atterrissent sur pistes, évoluent sur des surfaces dont la courbure normale joue un rôle important dans cette évolution. Pour un véhicule à quatre roues par exemple, on peut admettre que les courbes roulantes (¹) suivies par les deux roues droites sont confondues en une seule roulante droite et qu'il en est

ainsi pour les roues gauches qui suivent la roulante gauche. La roulante droite est définie géométriquement en chaque point M par sa courbure normale $_dy$ en fonction de l'abscisse curviligne S du point M, à savoir par une fonction $_dy(S)$. Il en est ainsi de la roulante gauche que définit une autre fonction $_gy(S)$, les abscisses S pouvant être considérées comme identiques pour les deux roulantes, le long d'un trajet S du véhicule. La courbure moyenne de droite le long du trajet S et la courbure moyenne de gauche ont respectivement pour valeur :

$$_{d}y_{m} = \frac{1}{S} \int_{0}^{S} _{d}y \, dS = \frac{1}{S} _{d}\Sigma_{g}, \quad y_{m} = \frac{1}{S} \int_{0}^{S} _{g}y \, dS = \frac{1}{S} _{g}\Sigma.$$

Le long du trajet S, le véhicule peut être considéré comme ayant suivi une roulante médiane caractérisée par une courbure égale à chaque instant à la moyenne des courbures gauches et droites et même abscisse curviligne S. S'il en est ainsi, la courbure moyenne de la roulante médiane est la moyenne des courbures moyennes droite et gauche, puisque l'on a :

$$y_m = \frac{1}{S} \left(\frac{1}{S} d\Sigma + \frac{1}{S} S \right) = \frac{1}{2} (dy_m + gy_m)$$

La moyenne des courbures des deux roulantes en chaque point M peut être considérée comme la courbure d'une roulante, située entre la droite et la gauche dont la courbure Y doit être égale en grandeur et en signe à :

$$Y = \frac{1}{2}(dy + gy)$$
 ou $Y dS = \frac{1}{2}(dy dS + gy dS)$.

Or, les grandeurs telles que y dS représentent les angles élémentaires sous lesquels on voit depuis le centre des cercles osculateurs aux points M droit et gauche, les arcs élémentaires égaux dS des roulantes droite et gauche. Si la courbure de la surface est continue sur toute son étendue, sans point singulier, ni période, le centre des cercles osculateurs des roulantes non sécantes entre elles, comprises entre la droite et la gauche, est à l'intersection de la droite joignant les centres osculateurs gauche et droit, avec les plans osculateurs des roulantes successives, notamment le plan osculateur de la roulante située au milieu de la voie arrière du véhicule. Dans ces conditions, cette dernière roulante a une courbure qui, en chaque point, est la moyenne des courbures gauche et droite : elle constitue la roulante médiane du trajet suivi par le véhicule.

Le clinodographe qui suit cette médiane des roulantes donne ainsi un diagramme qui est la représentation à chaque instant du parcours, de la courbure moyenne des courbures droite et gauche et dont la courbure moyenne est la moyenne des courbures moyennes des roulantes droite et gauche, suivies par le véhicules.

Si l'on choisit pour la mesure des courbures $y = 2f/C^2$ le clinodographe ayant, dans le système d'unités adopté, une demi-base $C = \sqrt{2}$, la flèche f

indiquée par la machine a une longueur qui exprime la courbure en chaque point. Le diagramme livré a des coordonnées rectangulaires qui sont y=f pour les ordonnées et x=S pour les abscisses, lieu des points de courbure nulle à l'échelle des longueurs près. La pente du diagramme dy:dx est la même que la pente de la roulante dy:dS par rapport à la ligne des points de courbure nulle. Les fonctions telles que y(S) ou Y(S) jouissent de la propriété d'être égales à leur propre courbure et satisfont ainsi à l'équation aux dérivées partielles :

$$y(1+y'^2)^{\frac{3}{2}} \pm y'' = 0$$

en coordonnées rectangulaires ou semi-curvilignes. Mais dans le cas particulier des roulantes, non seulement y' = dy/dx et y' = dy/ds mais y' est très faible de sorte que son carré y'^2 devient négligeable devant l'unité et l'on déduit :

$$y' \pm y'' = 0$$
.

Dans ce cas particulier des roulantes, on conclut qu'une irrégularité quelconque de rang 2p dans les N irrégularités rencontrées le long du parcours S, concave par exemple, par conséquent convexe pour l'irrégularité de rang 2p+1, est constituée par une demi-période de sinusoïde.

Dans le cadre des hypothèses de départ, toute roulante est constituée par la juxtaposition sur la ligne des points de courbure nulle, de demi-périodes de sinusoïdes, tantôt concaves, tantôt convexes, à variations irrégulières de longueur et d'amplitude qui rendent aléatoire le caractère de la fonction de courbure qui définit les roulantes et leur représentation en coordonnées rectangulaires. On remarquera que, si l'on considère un diagramme de roulante fourni par le clinodographe, la somme algébrique des aires positives et négatives entre deux points du diagramme, représente en grandeur et en signe la courbure générale moyenne de la roulante entre ces deux points. Si cette somme est nulle constamment sur des parcours quelconques comprenant le parcours général S considéré, on se trouve en présence d'un alignement droit.

Enfin, on observera que l'intégrale de la fonction de courbure entre deux points d'un trajet d'un véhicule représente la somme des angles élémentaires sous lesquels on voit depuis la développée de la roulante médiane, les arcs élémentaires homologues de la roulante médiane. La courbure moyenne de la roulante médiane suivie par un véhicule est l'angle sous lequel on voit d'un point de l'espace choisi comme centre fictif, d'un cercle osculateur moyen, l'unité de longueur de roulante médiane enroulée autour de ce cercle osculateur moyen.

Si la roulante médiane suivie par un véhicule très rapide présente deux convexités séparées par une distance égale à l'écartement des roues avant et arrière du véhicule, si la courbure aux points d'appui des roues ainsi que la

vitesse du véhicule sont suffisantes, les forces de frottement des roues sur le revêtement peuvent devenir négligeables. La direction du véhicule n'est plus assurée, et tout se passe comme si à ce moment, la voiture roulait sur le verglas.

La simultanéité de telles probabilités explique certains accidents de la circulation à grande vitesse sur des alignements droits et dont la cause est restée jusqu'ici inconnue.

(1) Comptes rendus, 242, 1956, p. 2621.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — Écoulements transsoniques avec onde de choc.

Note de M. Paul Germain, présentée par M. Maurice Roy.

Le comportement local d'un écoulement au point de rencontre d'une ligne sonique et d'un choc fait ici l'objet d'une première étude. Dans le plan de l'hodographe, la fonction de courant est recherchée comme solution de Darboux d'une équation de Tricomi. On montre qu'un choc « localement normal » est impossible et l'on formule les conditions auxquelles doit satisfaire une solution éventuelle du problème.

Un écoulement de fluide compressible, dans lequel une région supersonique est entourée par une région subsonique, tel celui observé autour d'un profil en régime stationnaire transsonique, comporte en général un choc ayant un point O en commun avec la ligne sonique, ce choc assurant brusquement le retour à un régime subsonique du fluide qui, à la suite d'une accélération continue, a atteint des vitesses supersoniques. Dans un tel problème, il semble légitime, ainsi qu'on le fait habituellement, de négliger les variations d'entropie. Mais, en dépit de cette simplification, aucun écoulement théorique satisfaisant à ces hypothèses n'a pu être construit.

1. A la suite de F. I. Frankl (4), il convient d'abord d'étudier l'écoulement au voisinage de O. Dans cette étude, on peut utiliser le plan de l'hodographe et supposer que la fonction de courant ψ y est solution de l'équation de Tricomi

$$\eta\psi_{\theta\theta}+\psi_{\eta\eta}=o,$$

 θ est l'angle du vecteur vitesse avec le vecteur vitesse en O, η une variable liée à la vitesse, positive ou négative suivant que celle-ci est inférieure ou supérieure à la célérité du son. Le potentiel des vitesses φ est alors défini par $d\varphi = \eta \psi_0 d\eta - \psi_\eta d\theta$. L'image du choc dans le plan (θ, η) s'effectue sur deux arcs (C_4) et (C_2) correspondant respectivement aux faces amont et aval du choc. En un couple de points (θ_1, η_1) et (θ_2, η_2) situés respectivement sur (C_4) et (C_2) et images d'un même point du plan physique doivent être vérifiées les conditions de choc

(2)
$$\begin{cases} [d\psi]_{c_1} = [d\psi]_{c_2}, & \left[\frac{d\varphi}{d\psi}\right]_{c_1} = \left[\frac{d\varphi}{d\psi}\right]_{c_2} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\eta_1 - \eta_2}, \\ 2(\theta_2 - \theta_1)^2 + (\eta_2 + \eta_1)(\eta_2 - \eta_1)^2 = 0. \end{cases}$$

Cette dernière relation montre qu'il existe des couples de « rayons », d'équation $(4/9)\eta^3\theta^{-2}=\lambda^3=$ const, susceptibles d'être les images d'un même choc. Sur un tel couple λ_1 , λ_2 , $[\lambda_1 < 0, \lambda_2' > 0]$, la correspondance ponctuelle est définie par $\theta_2=a^3\theta_4$, les constantes λ_1 λ_2 et a étant liées par la relation

(3)
$$8(a^3-1)^2+9(\lambda_1+a^2\lambda_2)(\lambda_1-a^2\lambda_2)^2=0.$$

La solution ψ est cherchée dans le domaine (\mathcal{O}) compris entre (C_4) et (C_2) sous forme d'une solution de Darboux $(^2)$ $\psi = r^m f(\lambda)$, où m est un nombre positif, $r^2 = (1 + \lambda^3)\theta^2$; la fonction f, qui dépend de m, est solution d'une équation hypergéométrique (E). Une telle solution doit vérifier le long de (C_4) et (C_2) les équations du choc (2). De plus, pour fournir dans le plan physique un écoulement acceptable, ψ , outre les conditions usuelles de régularité, doit satisfaire à certaines conditions supplémentaires; en particulier $J = \psi_7^2 + \gamma_1 \psi_0^2$ doit être positif dans (\mathcal{O}) , ceci afin d'éviter la présence de lignes limites, et d'autre part, ψ doit s'annuler sur deux « rayons » de (\mathcal{O}) , et deux seulement, situés dans le demi-plan $\eta \geq 0$.

- 2. Un résultat important est le suivant : si $\lambda_4 < -1$, c'est-à-dire, si le domaine (\mathcal{O}) contient un arc de caractéristique issu de l'origine, le problème n'admet pas de solution répondant aux conditions précédentes. En effet, la fonction $f(\lambda)$ devant être régulière au voisinage de $\lambda = -1$, est déterminée à une constante multiplicative près (2). Il est alors facile de montrer que si m > 5/6, J prend des valeurs négatives dans (\mathcal{O}). D'autre part, si m < 5/6, la fonction ψ ne peut s'annuler que sur un rayon au plus dans le demi-plan $\eta \ge 0$. Ainsi, dans le cas envisagé, toute solution possible du problème doit être écartée en raison des conditions supplémentaires formulées plus haut. Dans l'article cité, Frankl étudie seulement le cas particulier $\lambda_4 = -\infty$, $\lambda_2 = +\infty$, a = 1, et construit une solution simple vérifiant les conditions de choc. Malheureusement, cette solution contient effectivement des lignes limites et apparaît donc comme inacceptable.
- 3. Supposant donc dans la suite $\lambda_1 > -1$, les conditions de choc conduisent aux relations

(4)
$$\begin{cases} & \circ \ \alpha^{3m}(\mathbf{1} + \lambda_2^3)^{\frac{m}{2}} f(\lambda_2) = (\mathbf{1} + \lambda_1^3)^{\frac{m}{2}} f(\lambda_1) \\ a(\mathbf{1} + \lambda_2^3) f'(\lambda_2) f^{-1}(\lambda_2) = (\mathbf{1} + \lambda_1^3) f'(\lambda_1) f^{-1}(\lambda_1) = m (\mathbf{1} - a^3) (a^2 \lambda_2 - \lambda_1)^{-1} = K. \end{cases}$$

Mais $f(\lambda) = AF_4(\lambda) + BF_2(\lambda)$, si F_4 et F_2 sont deux solutions indépendantes de l'équation (E). Après substitution dans (4) et élimination des constantes A et B, on voit que les équations du choc seront satisfaites, si les constantes λ_4 , λ_2 , a, m vérifient (3) et les deux relations (5).

(5)
$$a^{3m+1}(1+\lambda_1^3)^{-\frac{m}{2}-\frac{1}{6}}[(1+\lambda_1^3)F_i'(\lambda_1)-KF_i(\lambda_1)]$$

$$=(1+\lambda_2^3)^{-\frac{m}{2}-\frac{1}{6}}[\alpha(1+\lambda_2^3)F_i'(\lambda_2)-KF_i(\lambda_2)] \qquad (i=1,2).$$

De façon précise on peut prendre

$$(\mathbf{1} + \lambda^{3})^{-\frac{m}{2} - \frac{1}{6}} \mathbf{F}_{1}(\lambda) = \mathbf{F}\left(\frac{\mathbf{1}}{6} + \frac{m}{2}, \frac{2}{3} + \frac{m}{2}, \frac{2}{3}, -\lambda^{3}\right),$$

$$(\mathbf{1} + \lambda^{3})^{-\frac{m}{2} + \frac{5}{6}} \mathbf{F}'_{1}(\lambda) = -\frac{3m(\mathbf{1} + 3m)\lambda^{2}}{8} \mathbf{F}\left(\frac{7}{6} + \frac{m}{2}, \frac{2}{3} + \frac{m}{2}, \frac{5}{3}, -\lambda^{3}\right)$$

$$(\mathbf{1} + \lambda^{3})^{-\frac{m}{2} - \frac{1}{6}} \mathbf{F}_{2}(\lambda) = \lambda \mathbf{F}\left(\frac{\mathbf{1}}{2} + \frac{m}{2}, \mathbf{1} + \frac{m}{2}, \frac{4}{3}, -\lambda^{3}\right),$$

$$(\mathbf{1} + \lambda^{3})^{-\frac{m}{2} + \frac{5}{6}} \mathbf{F}'_{2}(\lambda) = \mathbf{F}\left(\frac{\mathbf{1}}{2} + \frac{m}{2}, \frac{m}{2}, \frac{\mathbf{1}}{3}, -\lambda^{3}\right).$$

On dispose donc de trois équations pour déterminer quatre paramètres; a priori, on peut espérer que ce système ait des solutions, et que parmi celles-ci, certaines satisfassent aux conditions supplémentaires dont il a été question plus haut.

4. Un cas très simple, facile à examiner, est celui d'un choc « localement normal », cas où a=1, $\lambda_1=-\lambda_2$ ($0<\lambda_2<1$), K=0. Les conditions (5) se réduisent aux suivantes : les parties impaires des fonctions

$$F\left(\frac{7}{6} + \frac{m}{2}, \frac{3}{3} + \frac{m}{2}, \frac{3}{3}, x\right)$$
 et $F\left(\frac{1}{2} + \frac{m}{2}, \frac{m}{2}, \frac{1}{3}, x\right)$

5. Pour décider s'il existe des solutions au problème envisagé, une étude numérique plus poussée semble requise. La réponse conditionne les travaux ultérieurs qui peuvent être entrepris sur les écoulements avec choc par la méthode de l'hodographe. Si la réponse est négative, il faudra sans doute remettre en question certaines hypothèses communément admises sur la nature des chocs en écoulement transsonique. Par contre, si le problème formulé a une solution, alors on peut poser dans le plan de l'hodographe un problème aux limites relatif à une équation linéaire du type mixte, dont la solution permet de construire un écoulement transsonique avec choc autour d'un profil. Toutefois, la condition $\lambda_4 < -1$ trouvée plus haut, semble bien montrer que ce problème est d'une nature différente de celui envisagé très récemment (3) par Frankl pour aborder une telle construction.

⁽¹⁾ Prik. Mat et Mech., 19, nº 4, 1955, p. 385-392.

⁽²⁾ P. Germain et R. Bader, Pub. O. N. E. R. A., nº 54, 1952.

⁽³⁾ Prik. Mat. et Mech., 20, no 2, 1956, p. 196-202.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Base de la théorie cinétique, équation de Boltzmann. Note de M¹¹⁰ Simone Marquet, présentée par M. Georges Darmois.

Un système de n corpuscules est supposé décrit par une mesure sur l'espace de leurs vitesses. Sous certaines conditions on peut déduire l'équation de Boltzmann de l'équation satisfaite par les moyennes obtenues avec cette mesure et l'inorganisation corpusculaire est un phénomène permanent.

1. Soit un système formé de n corpuscules identiques C_i de vitesses c_i , assimilables à des sphères parfaitement élastiques dont les interactions sont réduites à des chocs, les chocs non binaires étant supposés négligeable.

Une mesure, variant avec le temps, sur l'espace des vitesses $R = (v_1, v_2, ..., v_n)$ décrit la connaissance de ce système, soit $\varphi(R, t)$. l étant le vecteur unitaire de la ligne des centres de C_i et C_j , on pose que la probabilité d'une collision (C_i, C_j, l) pendant le temps dt et pour une variation dl de l est

$$\psi_{ij}(\mathbf{R}, l) dl dt = k \frac{|(v_i - v_j).l| - (v_i - v_j).l}{2} dl dt$$

ou en remarquant que l'on ne possède aucune donnée sur les positions :

$$\psi_{ij}(\mathbf{R},l) = k \frac{|(v_i - v_j), l|}{2}.$$

Après le choc, R devient

$$\mathbf{A}_{ij}(\mathbf{R}) = \{ v_1, ..., v_i' = v_i + ((v_j - v_i).l) \ l, ..., v_j' = v_j - ((v_j - v_i).l) \ l, v_n \},$$

 $g(\mathbf{R})$ étant une fonction sommable pour $\phi(\mathbf{R},\,t)$ nous noterons sa moyenne

$$\langle \varphi(\mathbf{R}, t).g(\mathbf{R}) \rangle$$
.

En utilisant la correspondance des mesures et des intégrales de Stieljes ainsi que les lois des chocs on justifie l'équation suivante :

(1₀)
$$d_t \langle \varphi(\mathbf{R}, t).g(\mathbf{R}) \rangle = \langle \Omega \varphi(\mathbf{R}, t).g(\mathbf{R}) \rangle \equiv \langle \varphi(\mathbf{R}, t).\Omega g(\mathbf{R}) \rangle,$$

que nous écrirons aussi

$$d_{t}\varphi(\mathbf{R}, t) = \Omega\varphi(\mathbf{R}, t)$$

$$\Omega g(\mathbf{R}) = \sum_{ij,k} \Omega_{ij}g(\mathbf{R}); \quad \frac{\omega_{ij}}{n}g(\mathbf{R}) = \Omega_{ij}g(\mathbf{R}) = \int \left[g(\Lambda_{ij}(\mathbf{R})) - g(\mathbf{R})\right]\psi_{ij}(\mathbf{R}, l) dl.$$

Nous ferons l'hypothèse que k est proportionnel à 1/n, la constante de proportionnalité n'intervenant pas dans les raisonnements nous poserons que k=1/n.

Nous supposerons que $\varphi(R, t) \geq 0$ est indifférente aux permutations : $\varphi(R^7, t) = \varphi(R, t)$; R^7 , à l'ordre près, a les mêmes composantes que R. $\varphi_{(p)}(R, t)$ restriction de $\varphi(R, t)$ aux fonctions de p variables est alors bien définie et l'on a

$$d_t \langle \varphi_{(1)}(\mathbf{R}, t).g(\mathbf{p}_1) \rangle = (n-1) \langle \varphi_{(2)}(\mathbf{R}, t).\Omega_{12}g(\mathbf{p}_1) \rangle.$$

Si l'inorganisation corpusculaire est réalisée, c'est-à-dire si

$$\varphi_{(2)}(v_1, v_2, t) = \varphi_{(1)}(v_1, t) \varphi_{(1)}(v_2, t)$$

on a

$$d_{\ell} \langle \varphi_{(1)}(v_1, t).g(v_1) \rangle = (n-1) \langle \varphi_{(1)}(v_1, t) \varphi_{(1)}(v_2, t).\Omega_{12}g(v_1) \rangle,$$

équation qui, si $\varphi(R, t)$ est densitaire et moyennant que l'un gantié se réduit à l'équation de Boltzmann. Il faudrait donc que l'inorganisation corpusculaire soit conservée au cours du temps par les solutions de (1).

2. Résolution de l'équation fondamentale. — On cherche une mesure solution de l'équation (1) et prenant une valeur donnée $\varphi(R)$ pour t = 0.

Nous dirons que $\varphi \in K_{\alpha}$, $\alpha > 0$, si 1 et $|R|^{\alpha}(^{4})$ sont des fonctions sommables pour la mesure φ . On sait qu'à toute mesure φ on peut associer une mesure $|\varphi| > 0$, unique, qui joue le rôle de valeur absolue $(^{2})$ et admet les mêmes fonctions sommables. En posant

$$\|\phi\|_{\alpha} = \frac{1}{2} \langle |\phi|. \mathbf{1} + |\mathbf{R}|^{\alpha} \rangle,$$

on introduit sur K_{α} une norme pour laquelle il est complet ainsi qu'il peut être démontré en utilisant la correspondance mesure-intégrale de Stieltjes (3). Nous dirons que $\varphi \in K_{\alpha,\varphi}$ si de plus son support est contenu dans la boule $B_{\varrho} : |R| \leq \varrho$. $K_{\alpha,\varphi}$ est un sous-espace complet de K_{α} .

1° Si $\varphi(R) \in K_{\alpha,\rho}$ on cherche une solution dans $K_{\alpha,\rho}$. En utilisant

$$\sum_{(l,l)} \int \psi_{lj}(\mathbf{R}, l) dl = \frac{2\pi}{n} \sum_{(l,l)}^{\infty} |\varphi_l - \varphi_j| \leq 2(n-1) \sqrt{n} \frac{\pi \rho}{n}$$

on montre que Ω est un opérateur borné dans $K_{\alpha,\rho}$ ce qui permet d'obtenir une solution, unique, dans $K_{\alpha,\rho}$:

$$\varphi(\mathbf{R}, t) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{t^p}{p!} \Omega^p \varphi(\mathbf{R}),$$

ce qui entraîne, avec la convergence ordinaire :

$$\langle \varphi(\mathbf{R}, t).g(\mathbf{R}) \rangle := \sum_{0}^{\infty} \frac{t^{p}}{p!} \langle \varphi(\mathbf{R}).\Omega^{p}g(\mathbf{R}) \rangle.$$

 2° Si $\varphi(R, t)$ est solution dans K_{α} elle admet les « intégrales premières ».

$$\langle \varphi(\mathbf{R}, t).g(\mathbf{R}) \rangle = \langle \varphi(\mathbf{R}).g(\mathbf{R}) \rangle,$$

où g(R) est un invariant de choc: 1, composante de $v_1 + v_2 + \ldots + v_n$; $|R| \ldots$ Si $\varphi(R, t)$ est une solution se réduisant à $\varphi(R)$ pour t = 0, $\varphi(R, t)\varepsilon_{\rho}(R)$. $[\varepsilon_{\rho}(R)$, fonction caractéristique de la boule B_{ρ}] est une solution se réduisant à $\varphi(R)\varepsilon_{\rho}(R)$ pour t = 0. De ceci et de l'unicité de la solution dans $K_{z,\rho}$ on déduit l'unicité de la solution dans K_z et que si le support de $\varphi(R)$ est dans la boule B_{ρ} , $\varphi(R, t)$ conserve cette propriété.

3° Si $\varphi(R) \in K_{\alpha}$ l'ensemble des $\varphi_{\rho}(R, t)$, solutions se réduisant à $\varphi(R) \varepsilon_{\rho}(R)$ pour t = 0, définit une mesure par ses restrictions aux boules $B_{\rho}(^{4})$, soit $\varphi(R, t)$. On démontre que pour $\alpha \geq 1$ et $t \in [0, t_{4}]$

 $\varphi_{\rho}(\mathbf{R}, t) \rightarrow \varphi(\mathbf{R}, t)$ uniformément dans \mathbf{K}_{α} ,

 $\Omega \varphi_o(\mathbf{R}, t) \rightarrow \Omega \varphi(\mathbf{R}, t)$ uniformément dans $\mathbf{K}_{\alpha-t}$.

On en déduit que $\varphi(R, t)$ est la solution de l'équation (τ) dans $K_{\alpha-1}$ tout en appartenant à K_{α} .

Si l'équation (1) est vérifiée dans K_{α} , l'équation (10) est vérifiée pour g(R) sommable, la dérivée étant prise au sens usuel.

Si $\alpha < \tau$, $\varphi(R, t)$ est solution de (τ_0) pour les fonctions à support compact.

3. Conservation de l'inorganisation corpusculaire. — Soit $\varphi_n(R, t)$ (n corpuscules), la solution se réduisant à $\varphi_n(R)$ pour t = 0. Si $\varphi_n(R) \in K_{\alpha, \rho \sqrt{n}}$:

$$\big\langle \varphi_n(\mathbf{R},\,t).g(\mathbf{R}) \big\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \big\langle \varphi_n(\mathbf{R}).\Omega^k g(\mathbf{R}) \big\rangle,$$

 $g_{n_i}(R)$ est une fonction de v_i , ..., v_{n_i} . On pose $g_{n_{i+p}} = \sum_{i=1}^{n_{i+p-1}} \omega_{i,n_{i+p}} g_{n_{i+p-1}}$. Par

étude directe du développement on trouve si $g_{n_i}(R)$ est bornée en valeur absolue par une fonction croissante de |R|:g'(|R|) sommable pour les $\varphi_n(R)$ et si

$$\lim_{n \to \infty} \frac{1}{n} \langle \varphi_n(\mathbf{R}).g'(|\mathbf{R}|) \rangle = 0,$$

que

$$\lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(\mathbf{R}, t).g_{n_t}(\mathbf{R}) \rangle = \lim_{n\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{n-n_t} \langle \varphi_n(\mathbf{R}).g_{n_t+p}(\mathbf{R}) \rangle,$$

ce qui permet d'affirmer (les mesures étant normées : $\|\varphi_n\|_0 = 1$) que si

$$\lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(\mathbf{R}).g_{n_1}(\mathbf{R})h_{n_2}(\mathbf{R}) = \lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(\mathbf{R}).g_{n_1}(\mathbf{R}) \rangle \lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(\mathbf{R}).h_{n_2}(\mathbf{R}) \rangle,$$

où $g_{n_i}(R)$, $h_{n_i}(R)$ dépendent de n_i et n_2 variables indépendantes parmi les v_i , on a également

$$\lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(\mathbf{R},t).g_{n_1}(\mathbf{R})h_{n_2}(\mathbf{R}) \rangle = \lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(\mathbf{R},t).g_{n_1}(\mathbf{R}) \rangle \lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(\mathbf{R},t).h_{n_2}(\mathbf{R}) \rangle.$$

4. Application à l'équation de Boltzmann. — On cherche une solution de l'équation de Boltzmann mise sous forme fonctionnelle :

$$d_l \langle f(\mathbf{v}_1, t).g(\mathbf{v}_1) \rangle = \langle f(\mathbf{v}_1, t)f(\mathbf{v}_2, t).\omega_{12}g(\mathbf{v}_1) \rangle \qquad (\omega_{12} = n\Omega_{12})$$

se réduisant à $f(v_1)$ pour t = 0. On suppose que $f(v_1) \in K_{2,p}$.

En posant $\varphi_n(R) = f(v_1) f(v_2) \dots f(v_n)$ et en remarquant que les fonctions utiles sont celles pour les quelles $g'(|R|) = a(1 + |R|^2/n)$ on peut appliquer les résultats précédents. D'autre part, un calcul direct montre que

$$d_{\ell} \langle \varphi_n(\mathbf{R}, t).g(\mathbf{R}) \rangle \rightarrow \lim_{n \to \infty} d_{\ell} \langle \varphi_n(\mathbf{R}, t).g(\mathbf{R}) \rangle$$

donnée, la dérivée étant prise au sens usuel, par

$$\langle f(v_1, t).g(v_1) \rangle = \lim_{n \to \infty} \langle \varphi_n(\mathbf{R}, t).g(v_1) \rangle,$$

solution qui peut être prolongée indéfiniment par itération.

- (1) $|R| = (v_1^2 + v_2^2 + ... + v_n^2).$
- (2) P. R. HALMOS, Mesure theorie.
- (3) F. Riesz et B. Sz.-Nagy, Leçons d'analyse fonctionnelle.
- (4) L. Schwartz, Théorie des distributions.

RELATIVITÉ. — Sur les coordonnées isothermes en théorie unitaire. Note de M^{me} Françoise Maurer-Tison, présentée par M. Georges Darmois.

Généralisation en théorie unitaire de l'expression du tenseur de Ricci en fonction des dérivées secondes des potentiels en relativité générale. Un calcul approché à l'ordre 3 donne les termes contenant des dérivées secondes, en coordonnées isothermes, dans Ko tenseur mixte qui joue le rôle tenu par le tenseur d'Einstein So en relativité générale.

Les notations sont celles de A. Lichnerowicz (1). Tous les calculs sont faits modulo des fonctions additives des potentiels et de leurs dérivées premières : cette congruence est notée ~.

1. La manière la plus simple d'établir l'expression de R_{λμ} en relativité générale est sans doute de partir des identités de Ricci pour le vecteur gαβ (β indice mort).

$$\nabla_{\!\lambda} \nabla_{\!\mu} g^{\alpha \underline{\beta}} \!-\! \nabla_{\!\mu} \nabla_{\!\lambda} g^{\alpha \underline{\beta}} \!\sim R^{\alpha}{}_{\rho, \lambda \mu} g^{\rho \underline{\beta}}.$$

contractons en α et λ :

$$\nabla_{\lambda}\nabla_{\mu}g^{\lambda\underline{\beta}} - \nabla_{\mu}\nabla_{\lambda}g^{\lambda\underline{\beta}} \sim R_{\rho\mu}g^{\rho\beta},$$

on calcule $\nabla_{\mu}g^{\lambda\underline{\beta}}$ en profitant de ce que $\nabla_{\mu}g^{\lambda\beta}$ = 0, et l'on trouve

$$\begin{array}{lll} \textbf{(1.1)} & & R_{\rho\mu}g^{\rho\beta}\!\sim\!-\partial_{\rho}\big(\Gamma^{\beta}_{\mu\alpha}g^{\rho\alpha}\big)\!-\!\partial_{\mu}F^{\beta}, & \text{avec} & F^{\beta}\!=\!-\Gamma^{\beta}_{\lambda\alpha}g^{\lambda\alpha},\\ \textbf{(1.2)} & & R_{\lambda\mu}\!\sim\!-g^{\rho\alpha}\partial_{\rho}\big(\Gamma^{\beta}_{\mu\alpha}g_{\beta\lambda}\big)\!-\!g_{\beta\lambda}\partial_{\mu}F^{\beta}. \end{array}$$

(1.2)
$$R_{\lambda\mu} \sim -g^{\rho\alpha} \partial_{\rho} (\Gamma^{\beta}_{\mu\alpha} g_{\beta\lambda}) - g_{\beta\lambda} \partial_{\mu} F^{\beta}.$$

On tire $\Gamma^{\beta}_{\mu\alpha}g_{\beta\lambda}$ de $\nabla_{\alpha}g_{\lambda\mu}$ = 0, ce qui donne

(1.3)
$$R_{\lambda\mu} \sim -g^{\rho\alpha} \partial_{\rho\alpha} g_{\lambda\mu} + g^{\rho\alpha} \partial_{\rho} (\Gamma^{\beta}_{\lambda\alpha} g_{\mu\beta}) - g_{\beta\lambda} \partial_{\mu} F^{\beta}.$$

D'autre part, échangeons à et u dans (1.2)

(1.4)
$$R_{\lambda\mu} \sim -g^{\rho\alpha} \partial_{\rho} (\Gamma_{\lambda\alpha} g_{\beta\mu}) - g_{\beta\mu} \partial_{\lambda} F^{\beta},$$

en ajoutant (1.3) et (1.4) on obtient la formule classique :

$${}_2R_{{\scriptscriptstyle \Lambda}\mu} \sim -\, g^{\rho\alpha}\partial_{\rho\alpha}g_{{\scriptscriptstyle \Lambda}\mu} - g_{\beta\lambda}\partial_{\mu}F^{\beta} - g_{\beta\mu}\partial_{\lambda}F^{\beta}.$$

2. En théorie du champ unifié, les équations de champ :

(2.2)
$$\partial_{\alpha}g_{\lambda\mu} - L_{\lambda\alpha}^{\beta}g_{\beta\mu} - L_{\alpha\mu}^{\beta}g_{\lambda\beta} = 0,$$

vont remplacer les équations exprimant que le tenseur fondamental est à dérivée covariante nulle pour une connexion riemannienne. Ainsi, grâce à (2.1), (1.1) est toujours valable

(2.3)
$$P_{\rho\mu}g^{\rho\beta} \sim -\partial_{\rho}(L^{\beta}_{\mu\alpha}g^{\rho\alpha}) - \partial_{\mu}F^{\beta}, \quad \text{avec} \quad F^{\beta} = -L^{\beta}_{\lambda\alpha}g^{\lambda\alpha}.$$

Pour utiliser (2.2), il faut échanger λ et μ et multiplier par $g_{\beta\mu}$:

(2.4)
$$P_{\rho\lambda}g^{\rho\beta}g_{\beta\mu}\sim -g^{\rho\alpha}\partial_{\rho\alpha}g_{\lambda\mu}+g^{\rho\alpha}\partial_{\rho}\left(L^{\beta}_{\alpha\mu}g_{\lambda\beta}\right)-\partial_{\lambda}F^{\beta}g_{\beta\mu}.$$

Le même travail, partant des identités de Ricci pour $g^{\beta\alpha}$ (β indice mort) permettra d'obtenir, au lieu de (2.3)

(2.5)
$$P_{\rho\mu}g^{\beta\rho}g_{\lambda\beta} \sim 2\,\partial_{\rho}S^{\rho}_{\alpha\mu}g^{\beta\alpha}g_{\lambda\beta} - g^{\alpha\rho}\partial_{\rho}(L^{\beta}_{\alpha\mu}g_{\lambda\beta}) - g_{\lambda\beta}\partial_{\mu}F^{\beta}.$$

Mais cette fois, l'utilisation de (2.1) a introduit la torsion. Ajoutons (2.4) et (2.5) et plaçons-nous dans un système de coordonnées isothermes $(2)(F^3 = 0)$.

$$(2.6) \quad P_{\rho\lambda}g^{\rho\beta}g_{\beta\mu} + P_{\rho\mu}g^{\beta\rho}g_{\lambda\beta} \sim -g^{\rho\alpha}\partial_{\rho\alpha}g_{\lambda\mu} + 2m^{\rho\alpha}\partial_{\rho}\left(L^{\beta}_{\alpha\mu}g_{\lambda\beta}\right) + 2\partial_{\rho}S^{\rho}_{\alpha\mu}g^{\beta\alpha}g_{\lambda\beta}.$$

3. Prenant $k_{\alpha\beta}$ pour infiniment petit principal nous allons développer les deux membres de (2.6) jusqu'à l'ordre 3.

Posons

$$G_{\lambda}^{\rho} = g^{\beta \rho} g_{\lambda \beta}, \quad G_{\lambda}^{\rho} = g^{\rho \beta} g_{\beta \lambda}, \quad \gamma_{\lambda}^{\rho} = h^{\rho \beta} k_{\lambda \beta}.$$

Un calcul simple montre que

G =
$$I + 2y + 2y^2 + O(\varepsilon^3)$$
,
G'= $I - 2y + 2y_2 + O(\varepsilon^3)$.

En ce qui concerne le deuxième membre $\partial_{\varphi} S_{\alpha\mu}^{\varrho} \sim P_{[\alpha\mu]}$ d'une part. D'autre part, des calculs fondés sur la décomposition classique (2).

$$L_{\alpha\mu}^{\beta} = \Gamma_{\alpha\mu}^{\beta} + S_{\alpha\mu}^{\beta} + O(\epsilon^2)$$
 (Γ , symboles de Christoffel de $h_{\alpha\beta}$)

prouvent que si $L_{\alpha\mu}^{\beta}g_{\lambda\beta} = s_{\alpha\lambda\mu} + a_{\alpha\lambda\mu} + O(\varepsilon^2)$ avec $s_{\alpha\lambda\mu}$ (resp. $a_{\alpha\lambda\mu}$) symétrique (resp. antisymétrique) en λ et μ :

$$2 s_{\alpha\lambda\mu} = \partial_{\alpha} h_{\lambda\mu} + \partial_{\mu} k_{\alpha\lambda} + \partial_{\lambda} k_{\alpha\mu} - 2 \Gamma^{\sigma}_{\lambda\mu} k_{\alpha\sigma} + 2 \Gamma^{\sigma}_{\alpha\lambda} k_{\mu\sigma} + 2 \Gamma^{\sigma}_{\alpha\mu} k_{\lambda\sigma},$$

$$2 a_{\alpha\lambda\mu} = \partial_{\mu} h_{\lambda\alpha} - \partial_{\lambda} h_{\alpha\mu} + \partial_{\alpha} k_{\lambda\mu}.$$

La partie antisymétrique en λ et μ de (2.6) fournit alors directement $P_{(\lambda\mu)}$ à condition d'utiliser en première approximation $2P_{(\lambda\mu)} \sim -l^{\rho\alpha} \partial_{\rho\alpha} h_{\lambda\mu} + O(\epsilon^2)$.

(3.1)
$$2 P_{(\lambda\mu)} \sim l^{\alpha\beta} \partial_{\alpha\beta} k_{\lambda\mu} + m^{\alpha\beta} (\partial_{\alpha\lambda} h_{\beta\mu} - \partial_{\alpha\mu} h_{\beta\lambda}) - y_{\lambda}^{\sigma} l^{\alpha\beta} \partial_{\alpha\beta} h_{\sigma\mu} + y_{\mu}^{\sigma} l^{\alpha\beta} \partial_{\alpha\beta} h_{\sigma\lambda} + O(\epsilon^3)$$

Puis, ce résultat, reporté dans la partie symétrique de (2.6) conduit à

$$\begin{array}{ll} \textbf{(3.2)} & 2 \, \mathrm{P}_{(\lambda \mu)} \! \sim \! - \mathit{l}^{\alpha \beta} \, \mathit{d}_{\alpha \beta} \, \mathit{h}_{\lambda \mu} + \mathit{m}^{\lambda \beta} \, (\mathit{d}_{\alpha \lambda} \mathit{k}_{\beta \mu} + \mathit{d}_{\alpha \mu} \mathit{k}_{\beta \lambda}) + \mathit{y}_{\lambda}^{\sigma} \mathit{l}^{\alpha \beta} \, \mathit{d}_{\alpha \beta} \, \mathit{k}_{\sigma \mu} + \mathit{y}_{\mu}^{\sigma} \mathit{l}^{\alpha \beta} \, \mathit{d}_{\alpha \beta} \, \mathit{k}_{\sigma \lambda} \\ & - 2 \, \mathit{m}^{\alpha \beta} \, \mathit{y}_{\beta}^{\sigma} \, \mathit{d}_{\alpha [\lambda \mu \sigma]_{1}} + 2 \, \mathit{y}_{\lambda}^{\sigma} \, \mathit{y}_{\mu}^{\sigma} \, \mathit{l}^{\alpha \beta} \, \mathit{d}_{\alpha \beta} \, \mathit{h}_{\rho \sigma} + \mathrm{O} \left(\varepsilon^{3} \right). \end{array}$$

4. Pour terminer nous donnerons l'expression de $K_{\lambda}^{\sigma} = H_{\lambda}^{\sigma} - (1/2) \hat{\delta}_{\lambda}^{\sigma} H_{\tau}^{\sigma}$ qui est le tenseur « conservatif » de la théorie unitaire (1)

$$H_{\lambda}^{\sigma} = P_{(\lambda\mu)} l^{\sigma\mu} + P_{[\lambda\mu]} m^{\sigma\mu},$$

l'expression de H^{σ}_{λ} résulte donc directement de (3.1) et (3.2). D'après (1.1):

$$2 H_{\tau}^{\tau} = P_{\lambda\mu} g^{\lambda\mu} \sim - g^{\rho\sigma} g^{\alpha\beta} \partial_{\alpha\beta} g_{\rho\sigma} \sim - l^{\rho\sigma} l^{\alpha\beta} \partial_{\alpha\beta} h_{\rho\sigma} - m^{\rho\sigma} l^{\alpha\beta} \partial_{\alpha\beta} k_{\rho\sigma} + O(\varepsilon^3),$$

on peut contrôler que la contraction de H^{σ}_{λ} donne le même résultat. On obtient ainsi :

(4.1)
$$2 K_{\lambda}^{\sigma} h_{\sigma\mu} = -\sqrt{-h} \Box \frac{h_{\lambda\mu}}{\sqrt{-h}} + 2 t_{\lambda\mu} \quad (\text{avec } \Box f = h^{\alpha\beta} \partial_{\alpha\beta} f),$$

où

$$\begin{split} 2\,t_{\lambda\mu} &= m^{\alpha\beta} (\partial_{\alpha\lambda} k_{\beta\mu} + \partial_{\alpha\mu} k_{\beta\lambda}) + m^{\sigma\rho} \, h_{\sigma\lambda} l^{\alpha\beta} \, \partial_{\alpha\beta} \, k_{\sigma\mu} + m^{\alpha\rho} \, m^{\beta\sigma} \, l_{\rho\sigma} (\partial_{\alpha\lambda} h_{\mu\beta} + \partial_{\alpha\mu} h_{\beta\lambda}) \\ &+ m^{\sigma\rho} \, m^{\delta\gamma} \, h_{\sigma\lambda} h_{\delta\mu} l^{\alpha\beta} \, \partial_{\alpha\beta} \, h_{\rho\gamma} + m^{\alpha\beta} \, m^{\sigma\rho} \, h_{\sigma\mu} (\partial_{\alpha\lambda} h_{\rho\beta} - \partial_{\alpha\rho} h_{\beta\lambda}) \\ &+ \frac{1}{2} \, h_{\lambda\mu} (m^{\rho\sigma} l^{\alpha\beta} \, \partial_{\alpha\beta} \, k_{\rho\sigma} - m^{\alpha\gamma} m^{\beta\delta} l^{\rho\sigma} l_{\gamma\delta} \, \partial_{\alpha\beta} \, h_{\sigma\sigma} - m^{\rho\gamma} m^{\sigma\delta} l^{\alpha\beta} \, l_{\gamma\delta} \, \partial_{\alpha\beta} \, h_{\rho\sigma}) + \mathrm{O}(\varepsilon^3). \end{split}$$

Sous la forme (4.1), ou sous une forme analogue, des hypothèses quasigaliléennes nous permettront de comparer ces équations à celles de la relativité générale $S_{\lambda\mu} - \chi T_{\lambda\mu} = 0$ en théorie des approximations (3). Cette comparaison pourrait suggérer une interprétation de $t_{\lambda\mu}$ comme tenseur d'impulsion-énergie.

- (1) A. Lichnerowicz, J. Rat. Mech. and Anal. 3,, 1954, p. 487-521.
- (2) M. A. Tonnelat, La théorie du champ unisié, Paris, Gauthier-Villars, 1955.
- (3) F. Hennequin, Thèse, Paris, 1956, p. 37.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Les équations de l'électron magnétique déduites de la théorie des champs de tétrapodes. Note (*) de M. Alix Aymard, présentée par M. Louis de Broglie.

Partant d'équations établies dans une Note précédente (¹) on donne une interprétation du lagrangien, la décomposition du courant et une représentation géométrique de l'horloge de Louis de Broglie.

Invariants. — Les deux invariants de la théorie de l'électron magnétique sont le contracté de l'impulsion-énergie égal à $m_0 c \rho \cos \omega$ d'après (I.5) et la divergence du spin égale à — $\epsilon \rho m_0 c \sin \omega$ d'après (I.4); la somme des carrés de ces invariants est $m_0^2 c^2 \rho^2$.

Interprétation du lagrangien. — Les deuxième et troisième termes du lagrangien s'écrivent :

$$\frac{\hbar}{2}\sqrt{-g}\rho\{\mathbf{B}(\mathbf{C}\dot{\mathbf{A}})+\mathbf{C}(\mathbf{A}\dot{\mathbf{B}})\}=\frac{\hbar}{2}\sqrt{-g}\rho\{\mathbf{B}(\mathbf{C}\dot{\mathbf{A}})-\mathbf{C}(\mathbf{B}\dot{\mathbf{A}})\}=\frac{\hbar}{2}\sqrt{-g}\rho[\mathbf{B}\mathbf{C}]\mathrm{rot}\mathbf{A}.$$

Comme les composantes d'espace de rot A sont les composantes de la rotation

et les composantes d'espace de $(\hbar/2)\sqrt{-g}$ γ [BC] celles de la densité de moment cinétique puisque l'on a par exemple

$$\frac{\hbar}{2}\sqrt{-g}\rho[\,\textbf{BC}\,]^{23}\!=\!\epsilon\frac{\hbar}{2}\rho[\,\textbf{DA}\,]_{01}\!=\!\epsilon\frac{\hbar}{2}\rho(D_0A_1\!-\!D_1A_0) \qquad \epsilon\!=\!\left[\overline{\textbf{ABCD}}\,\right]\!=\!\pm \tau$$

composante qui dans le système propre se réduit à — $\epsilon(\hbar/2) \rho D_4$, ces termes représentent l'action de rotation interne complétée par des termes d'accélération provenant des composantes mixtes espace-temps.

Décomposition du courant. — L'équation vectorielle (I.a) (2) s'écrit en divisant par $(\hbar/2)\sqrt{-g}$ et remarquant que $\mathbf{A} \partial \mathcal{L}/\partial \mathbf{B} = 0$, $\mathbf{A} \partial \mathcal{L}/\partial \mathbf{C} = 0$

$$\begin{split} \rho \big(\mathbf{B} \dot{\mathbf{C}} \big) - (\operatorname{div} \rho \, \mathbf{B}) \, \mathbf{C} - \rho \, \mathbf{C}_{,m} \mathbf{B}^{m} + \rho \, \mathbf{B}_{,m} \mathbf{C}^{m} - \rho \, \mathbf{A} \, \big\{ \, \mathbf{A} \big(\, \mathbf{B} \dot{\mathbf{C}} \big) - \mathbf{B} \big(\, \mathbf{A} \dot{\mathbf{C}} \big) \\ + \, \mathbf{C} \big(\mathbf{A} \dot{\mathbf{B}} \big) \big\} - \rho \, \mathbf{D} (\, \mathbf{A} \dot{\boldsymbol{\omega}}) = 0 \end{split}$$

ou en tenant compte de (I.3) et (I.5)

(3)
$$\frac{2}{\hbar} m_0 c \rho \mathbf{A} \cos \omega = \operatorname{div} \rho [\mathbf{B} \mathbf{C}] - \rho \dot{\omega} [\mathbf{D} \mathbf{A}] - \rho (\mathbf{B} \dot{\mathbf{C}}).$$

On a d'autre part :

$$\operatorname{div} \rho [\mathbf{D} \mathbf{A}] = (\operatorname{div} \rho \mathbf{D}) \mathbf{A} - (\operatorname{div} \rho \mathbf{A}) \mathbf{D} - \rho \mathbf{A}^k \mathbf{D}_{,k} + \rho \mathbf{D}^k \mathbf{A}_{,k}$$

ou en tenant compte de (I.1) et (I.4)

$$\mathrm{div} \rho[\mathbf{D}\mathbf{A}] = -\frac{2}{\hbar} m_0 c \rho \mathbf{A} \sin \omega - \rho \mathbf{A}^k \mathbf{D}_{,k} + \rho \mathbf{D}^k \mathbf{A}_{,k}.$$

Faisons apparaître les projections de $\mathbf{A}_{,k}$ et $\mathbf{D}_{,k}$ sur le tétrapode on a

$$\begin{aligned} \operatorname{div} & \rho \left[\mathbf{D} \mathbf{A} \right] = -\frac{2}{\hbar} m_0 c \rho \mathbf{A} \sin \omega + \rho \mathbf{A} \left\{ -\mathbf{A} (\mathbf{A} \dot{\mathbf{D}}) \right\} - \rho \mathbf{B} \left\{ -\mathbf{A} (\mathbf{B} \dot{\mathbf{D}}) + \mathbf{D} (\mathbf{B} \dot{\mathbf{A}}) \right\} \\ & - \rho \mathbf{C} \left\{ -\mathbf{A} (\mathbf{C} \dot{\mathbf{D}}) + \mathbf{D} (\mathbf{C} \dot{\mathbf{A}}) \right\} - \rho \mathbf{D} \left\{ \mathbf{D} (\mathbf{D} \dot{\mathbf{A}}) \right\} \end{aligned}$$

ou en tenant compte de (I.7) et (I.8)

(4)
$$\frac{2}{\hbar} m_0 c \rho \mathbf{A} \sin \omega = -\operatorname{div} \rho [\mathbf{D} \mathbf{A}] - \rho \mathring{\omega} [\mathbf{B} \mathbf{C}] + \rho (\mathbf{D} \dot{\mathbf{A}}).$$

Multiplions (3) par $\cos \omega$ (4) par $\sin \omega$ et ajoutons nous obtenons :

(5)
$$\frac{2}{\hbar} m_0 c \rho \mathbf{A} = \operatorname{div} \rho([\mathbf{B}\mathbf{G}] \cos \omega - [\mathbf{D}\mathbf{A}] \sin \omega) - \rho\{(\mathbf{B}\dot{\mathbf{G}}) \cos \omega - (\mathbf{D}\dot{\mathbf{A}}) \sin \omega\}.$$

Cette égalité montre que le courant pA est la somme de deux termes : l'un égal à la divergence du tenseur antisymétrique

$$[P] = \frac{\hbar}{2m_0c} \rho([\mathbf{BC}]\cos\omega - [\mathbf{DA}]\sin\omega)$$

est le courant de polarisation, la polarisation [P] ayant pour composantes d'espace celles du moment magnétique et pour composantes mixtes celles du

moment électrique, l'autre égal à $-(\hbar/2m_0c)\rho\{(\mathbf{B}\dot{\mathbf{C}})\cos\omega - (\mathbf{D}\dot{\mathbf{A}})\sin\omega\}$ est le courant de convection. Ces deux courants sont conservatifs.

La polarisation a l'expression suivante en fonction du moment cinétique

$$\begin{split} [\,C\,] &= \frac{\hbar}{2} \rho [\, \boldsymbol{B} \boldsymbol{C}\,], \\ [\,P\,] &= \frac{1}{m \cdot c} \, ([\,C\,] \cos \omega - \epsilon \big[\bar{C}\,\big] \sin \omega), \qquad \epsilon = \big[\,\overline{\boldsymbol{A}} \boldsymbol{B} \boldsymbol{C} \overline{\boldsymbol{D}}\,\big] = \pm \tau. \end{split}$$

Courant magnétique. — Multiplions (3) par $\sin \omega$ (4) par $\cos \omega$ et retranchons nous obtenons

$$div\rho(\left[\,\textbf{B}\textbf{C}\,\right]\sin\omega + \left[\,\textbf{D}\textbf{A}\,\right]\cos\omega) - \rho\left\{\left(\,\textbf{B}\dot{\textbf{C}}\,\right)\sin\omega + \left(\,\textbf{D}\dot{\textbf{A}}\,\right)\cos\omega\,\right\} = 0.$$

Le dual de la polarisation est :

$$\left[\overline{P}\right] = \frac{\hbar}{2 m_0 c} \rho \left(\left[\overline{\textbf{BC}}\right] \cos \omega - \left[\overline{\textbf{DA}}\right] \sin \omega\right) = -\varepsilon \frac{\hbar}{2 m_0 c} \rho \left(\left[\textbf{DA}\right] \cos \omega + \left[\textbf{BC}\right] \sin \omega\right)$$

on a done

$$\overline{\mathrm{rot}[\mathrm{P}]} = - \varepsilon \frac{\hbar}{2m_0c} \rho \{ (\mathbf{B}\dot{\mathbf{C}}) \sin \omega + (\mathbf{D}\dot{\mathbf{A}}) \cos \omega \}$$

Le vecteur du second membre est le courant de polarisation magnétique qui est conservatif.

L'horloge de L. de Broglie. — Nous dirons qu'un champ est stationnaire lorsque les composantes du potentiel de gravitation, du courant, du spin et de l'impulsion-énergie ne dépendent pas du temps. Supposons que dans un système de référence sans rotation, c'est-à-dire où les g_{i0} sont nuls, le champ soit stationnaire; en dérivant par rapport au temps la relation $g^{ij}A_iA_j=1$ on obtient $A^iA_{i,0}=0$ et comme $(\varphi A_i)_{i,0}=0$ on en déduit en multipliant par A^i que $\varphi_{i,0}=0$, $A_{i,0}=0$. De même $D_{i,0}=0$, d'où $\omega_{i,0}=0$.

En un point fixe du système de référence le bivecteur $[\mathbf{DA}]$ et, par conséquent, le bivecteur $[\mathbf{BC}] = \varepsilon[\overline{\mathbf{DA}}]$ ne dépendent pas du temps. L'ensemble des vecteurs \mathbf{B} et \mathbf{C} tourne donc en restant dans un même plan.

Dérivons par rapport au temps les relations

$$g^{ij}A_iC_j = 0$$
, $g^{ij}C_iC_j = -1$, $g^{ij}D_iC_j = 0$, $g^{ij}B_iC_j = 0$,

nous obtenons

$$A^{\iota}C_{\iota,0} \!=\! o, \quad C^{\iota}C_{\iota,0} \!=\! o, \quad D^{\iota}C_{\iota,0} \!=\! o, \quad B^{\iota}C_{\iota,0} \!+\! C^{\iota}B_{\iota,0} \!=\! o,$$

ce qui montre que

$$C_{i,0} = kB_i$$
, $B^iC_{i,0} = -k$, $B_{i,0} = -kC_i$.

On montre facilement que la densité d'énergie se réduit à

$$\mathfrak{C}^{0}{}_{0} = \frac{h}{2} \sqrt{-g} \rho \mathbf{A}^{0} k,$$

comme elle est constante, k ne dépend pas du temps et il en résulte

$$C_{i,0,0} = kB_{i,0} = -k^2C_i$$
 d'où $C_i = f(x^1x^2x^3)\cos kct$,

ce qui montre que les vecteurs **B** et **C** ont leurs composantes oscillant avec la fréquence $v = kc/2\pi$.

Comme $\sqrt{-g} \rho$ A° est le facteur de densité, le facteur d'intensité d'énergie W/c est $W/c = h\nu/2c$. L'ensemble des deux vecteurs B et C tournant dans un plan avec la fréquence c = 2W/h donne une représentation géométrique de l'horloge de L. de Broglie.

- (*) Séance du 15 octobre 1956.
- (1) A. AYMARD, Comptes rendus, 243, 1956, p. 885.
- (2) Ibid.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — Réversibilité et irréversibilité en résonance nucléaire.

Note de M. Joseph Seiden, présentée par M. Louis de Broglie.

On démontre l'irréversibilité des échanges d'énergie spin-réseau à partir de l'équation de Schrödinger. Cette Note ne contient qu'une partie du raisonnement qui sera achevé dans une seconde publication.

4. Le problème fondamental de la Mécanique statistique des phénomènes irréversibles en résonance nucléaire consiste à éclaircir la contradiction qui semble exister entre la réversibilité par rapport au temps de l'équation de Schrödinger qui régit l'évolution des spins et l'irréversibilité des interactions spin-réseau amenant les spins à l'équilibre thermique avec le réseau. C'est à ce problème qu'est consacré le présent travail.

La première étude importante sur l'évolution irréversible d'un système matériel macroscopique vers son état d'équilibre en Mécanique quantique est due à W. Pauli (¹). Pauli écrit l'hamiltonien du système sous la forme $\mathcal{H} = H + V$. H est l'énergie non perturbée, V est une perturbation induisant des transitions entre les états propres m, n, \ldots de H et ramenant ainsi le système vers son état d'équilibre. Mais Pauli ne parvient à déduire cette évolution irréversible à partir de l'équation de Schrödinger $i\hbar d\psi/dt = \mathcal{H} \psi$ que moyennant l'hypothèse que les phases des amplitudes de probabilité des ondes ψ dans la représentation m, n, \ldots , restent réparties au hasard tout au long du mouvement, c'est-à-dire que

(I.1)
$$(m \mid \rho(t) \mid n) = \delta_{mn}(m \mid \rho(t) \mid m),$$

 ρ étant l'opérateur densité. Cette hypothèse est cependant inacceptable, car si (I.1) était vérifiée à un instant t, elle ne le serait plus à un instant ultérieur $t + \delta t$ comme on le vérifie facilement en intégrant $i\hbar d\rho/dt = [\Im \ell, \rho]$. Un

progrès substantiel fut réalisé par L. van Hove en 1955 (²). Van Hove a pu montrer sans faire un usage répété de l'hypothèse des phases réparties au hasard que certaines perturbations V obéissant à une condition bien déterminée engendrent des phénomènes de relaxation à partir de certains états initiaux du système. Enfin, en février 1956, l'auteur a publié une théorie de la relaxation par mouvements moléculaires internes en résonance quadrupolaire (³) où le retour des spins à l'équilibre thermique avec le réseau était démontré à partir de l'équation de Schrödinger sans faire intervenir l'artifice des phases réparties au hasard.

2. Nous analyserons ici la relaxation des systèmes matériels pour lesquels l'hamiltonien est de la forme

(I.2)
$$\mathcal{U} = \mathbf{H} + \mathbf{V}(t), \qquad \overline{\mathbf{V}(t)} = \mathbf{0},$$

où H est l'hamiltonien non perturbé et V(t) une perturbation fonction aléatoire stationnaire du temps. Dans le cas de la résonance nucléaire que nous avons en vue, $H = -\gamma \hbar H_0 I_z$ est l'énergie d'un spin dans le champ magnétique constant \overrightarrow{H}_0 , V(t) est l'énergie de couplage spin-réseau. Le réseau se comporte comme un thermostat, d'où le caractère stationnaire de V(t). Nous traitons ce thermostat comme un système « classique » et non quantique, cette approximation ayant été reconnue valable lorsque $\hbar \omega_{mn} \ll kT$ (*) ($\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$; E_m , E_n , ... valeurs propres de H). Notre étude suppose que chaque spin se relaxe indépendamment des autres spins qui l'environnent; elle pourra aisément être généralisée au cas où plusieurs spins se relaxent « ensemble » (par exemple les deux spins des protons dans H_2 O); la théorie s'appliquera avant tout au cas des spins nucléaires dans un liquide ou dans un gaz.

- 3. Les méthodes classiques de la Mécanique statistique comporteraient l'introduction d'un ensemble de Gibbs de systèmes spin-réseau provenant de la réunion d'un ensemble de Gibbs de spins et d'un ensemble de Gibbs canonique de thermostats, un opérateur densité p définissant la distribution des systèmes spin-réseau dans l'ensemble résultant considéré. Toutefois, nous n'emploierons pas ici les ensembles statistiques, qui au mieux ne donneront qu'un théorème H statistique et ne permettent pas de préciser quelles conditions initiales du système conduiront à la relaxation (5).
- 4. Nous étudions la relaxation d'un système de N spins, dans un liquide par exemple. La fonction d'onde $\psi^{(j)}(t)$ relative au $j^{\text{lème}}$ spin $(j=1,\ldots,N)$ est

$$(I.3) \qquad \qquad \psi^{(j)}(t) = T^{(j)}(t)\psi^{(j)}(0) = \sum_{m} a_m^{(j)}(t) \mid m \rangle,$$

l'opérateur d'évolution $\mathrm{T}^{(j)}(t)$ relatif au $j^{\mathrm{lèmo}}$ spin étant égal à

(I.4)
$$\mathbf{T}^{(j)}(t) = e^{-t} \int_0^t g e^{(j)(v)} dv = e^{-t} \int_0^t [\mathbf{H} + \mathbf{V}^{(j)}(v)] dv$$

Nous poserons

(I.5)
$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} a_n^{(j)*}(t) a_m^{(j)}(t) = \overline{a_n^*(t) a_m(t)} = \sigma_{mn}(t),$$

 $\sigma_{mn}(t)$ n'est pas l'élément $\rho_{mn}(t)$ de la matrice de densité puisque dans (I.5) la moyenne porte sur les N spins nucléaires du liquide et non pas sur les spins nucléaires d'un ensemble statistique. Les échanges d'énergie spin-réseau sont régis par les éléments diagonaux $\sigma_{mm}(t)$, dont l'étude fait l'objet d'une seconde publication.

- (1) Festschrift zum 60 Geburtstage Sommerfelds, 1928, p. 30.
- (2) Physica, 21, 1955, p. 517.
- (3) J. Seiden, Comptes rendus, 242, 1956, p. 763.
- (*) J. Seiden, J. Phys. Rad., 17, 1956, p. 879.
- (5) Remarquons que la plupart des Ouvrages de Mécanique statistique (Tolman par exemple) justifient l'introduction d'ensembles statistiques par le fait que l'état initial du système dont on désire étudier la relaxation n'est pas parfaitement connu, par exemple les fonctions d'onde de chacun des spins d'un liquide ne sont pas exactement connues à l'instant initial. On est ainsi tenté d'attribuer la relaxation à cette connaissance partielle de l'état initial, point de vue tout à fait inacceptable puisque la relaxation est un processus physique objectif, réellement observé, indépendant de notre connaissance du système à l'instant initial. Naturellement, cette remarque ne signifie pas que l'auteur rejette l'utilisation des ensembles en Mécanique statistique.

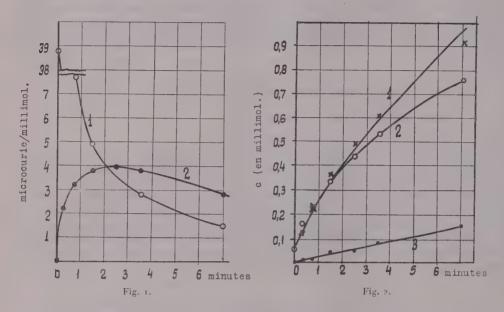
CHIMIE PHYSIQUE. — Formation de l'éthane lors du craquage du propane. Note de M^{mo} Nina Medvedeva, M. Moïse Neiman et M^{no} Hélène Torsoueva, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les principaux produits de craquage du propane sont CH₄, CH₂ = CH₂, CH₃—CH = CH₂ et H₂ (¹). On obtient également de l'éthane qu'on suppose être un produit de recombinaison des radicaux méthyle. Nous avons entrepris l'étude du mécanisme de cette formation par la méthode cinétique utilisant les atomes marqués, qui a été récemment mise au point et décrite ailleurs (²). Cette méthode permet, en principe, de déterminer la succession et les vitesses de formation et de consommation des produits intermédiaires.

Nous avons effectué dans ce but de nombreuses expériences de craquage d'un mélange contenant du propane (350 mm Hg), de l'éthane (2 mm Hg) et de l'éthylène (3,5 mm Hg), hydrocarbures marqués par le radiocarbone ¹⁴C. Les expériences ont été réalisées dans un récipient en quartz selon une méthode statique à la température de 574° C. A diverses reprises, le mélange était évacué du récipient de réaction et séparé par chromatographie (³) en ses composants : CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ et C₃H₆. Ces produits étaient ensuite oxydés en CO₂ qu'on transformait finalement en BaCO₃.

L'activité spécifique de ce dernier a été mesurée à l'aide d'un compteur Geiger-Müller à fenêtre mince en mica.

Les expériences ont montré que parmi tous les produits, seuls C_2H_4 et C_2H_6 avaient une activité spécifique élevée. Comme il ressort de la figure 1, l'activité spécifique de l'éthylène a diminue au cours du temps (courbe 1) et l'activité



spécifique de l'éthane *b* croît au début, passe par un maximum et diminue ensuite (courbe 2). Une telle variation doit avoir lieu si l'unique prédécesseur de l'éthane est l'éthylène. Comme la méthode cinétique l'indique, dans ce cas on peut appliquer la formule

$$\frac{db}{dt} = \frac{w(a-b)}{[C_0 H_{\delta}]},$$

où ω est la vitesse de formation de l'éthane à partir de l'éthylène. Avec les conditions initiales b=0 et (db/dt)>0, a=b au maximum de b, ce qu'on observe effectivement.

La méthode cinétique permet de calculer la quantité d'éthylène formée lors du craquage du propane. La vitesse de formation de l'éthylène w_t est déterminée par l'équation

(2)
$$\omega_1 = -\left[C_2 H_4\right] \frac{d \ln a}{dt}.$$

Il en résulte que la quantité c d'éthylène formée (sans tenir compte de sa consommation) est

(3)
$$c = \int w_1 dt = \int_a^{u_0} \left[C_2 H_b \right] d \ln a.$$

Les résultats du calcul effectué à l'aide de l'équation (3) sont donnés dans la figure 2 (courbe 1), qui contient également les courbes expérimentales de l'accumulation de l'éthylène (2) et de l'éthane (3). Si l'éthylène se transforme seulement en éthane, $c = \lceil C_2 H_4 \rceil + \lceil C_2 H_6 \rceil$. Les valeurs expérimentales de $\lceil C_2 H_4 \rceil + \lceil C_2 H_6 \rceil$ sont représentées sur la figure 2 par des croix, qui, dans les limites des erreurs expérimentales, sont bien situées sur la courbe théorique (1). L'éthane est donc le produit unique de la transformation de l'éthylène.

En conclusion, nos expériences montrent que lors du craquage du propane, l'éthane se forme non pas par recombinaison des radicaux méthyle, mais principalement par suite de l'hydrogénation de l'éthylène. Ainsi, ce dernier n'est pas le produit final de la réaction du craquage.

- (1) F. O. RICE, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1931, p. 1959.
- (2) M. B. Neiman, J. Chim. Phys. russe, 28, 1954, p. 1235; A. F. Loukovnikov et M. B. Neiman, ibid., 29, 1955, p. 1410; M. B. Neiman et G. I. Feklisov, ibid., 30, 1956, p. 1126.
- (3) A. A. JOURHOVITZSKY, O. V. ZOLOTAREVA, V. A. SOKOLOV et N. M. TOURKELTAUB, C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 77, 1951, p. 435; N. I. Medvedeva, E. S. Torsoueva, Travaux de la Commission sur la chimie analytique (U. R. S. S.), 6, 1955, p. 88.

CHIMIE PHYSIQUE.—Étude spectrale de la chimiluminescence produite au cours de la décomposition de l'hydrazine anhydre. Considérations nouvelles sur l'origine de la bande a de l'ammoniac. Note (*) de MM. Guy Pannetier et Henri Guenebaut, présentée par M. Paul Pascal.

L'émission produite au cours de la décomposition de l'hydrazine anhydre ne fait intervenir que le radical NH et les bandes α de l'ammoniac. Comme cette décomposition exclut l'oxygène, une conséquence directe de cette expérience est de renforcer l'hypothèse généralement admise que les bandes α de l'ammoniac sont dues au radical NH.

Dès que la concentration en hydrazine pure dépasse 80 % dans les hydrazines hydratées, il n'est plus possible d'en obtenir la décomposition à l'état stationnaire au débouché d'une veine laminaire. La technique du brûleur tel que l'un d'entre nous et R. Hartoulari (¹) l'ont décrite, n'est plus applicable, par suite de l'augmentation de la vitesse de propagation de la décomposition et de l'apparition des phénomènes d'instabilité qui en découlent.

Aussi l'analyse spectrale de la chimiluminescence jaune orangé produite dans la décomposition de la vapeur d'hydrazine anhydre n'avait-elle pas été décrite dans la littérature scientifique.

Cette émission a été analysée en accumulant sur une même plaque le rayonnement de 20 à 25 000 décompositions indépendantes et successives.

Le principe de la technique utilisée est le même que celui mis en œuvre par

les auteurs dans l'analyse de la chimiluminescence de l'acide azothydrique normal N_3H (²) et lourd N_3D (³). L'appareillage a néanmoins été modifié pour que la tension de vapeur de l'hydrazine admise à se décomposer soit de l'ordre d'une trentaine de centimètres de mercure et pour cela il a été plongé dans un bain maintenu approximativement à 85° C.

Sur le premier cliché, I représente le spectre obtenu dans de telles conditions avec de l'hydrazine rigoureusement anhydre; ce spectre est suivi en II par celui du cône intérieur de la flamme de prémélange ammoniac-oxygène et

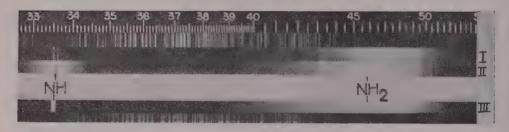


Fig. 1.

en III par celui que l'on obtient avec une pose de quatre heures pour la décomposition stationnaire d'une hydrazine hydratée correspondant sensiblement à la composition N₂H₄, 1/2 H₂O. Dans ce tout dernier cas, le spectre III n'a d'ailleurs pu être obtenu qu'en utilisant une largeur de fente supérieure à l'écart linéaire normal des deux bandes (0,0) et (1,1) du radical NH. Ces premiers clichés ont été effectués avec des plaques très sensibles, mais non impressionnées au-delà de 5 200 Å. Le deuxième cliché, légèrement sous-exposé est pris avec une émulsion sensible jusqu'aux environs de 6 500 Å.



Fig. 2.

Les spectres obtenus sont caractérisés par la présence, aux environs de 4200 Å, d'un groupe de bandes diffuses s'étendant, du côté des grandes longueurs d'onde, jusqu'à la limite de sensibilité des plaques utilisées. A 3360 et 3370 Å apparaissent faiblement les deux bandes principales du radical NH. On ne remarque pas la présence des bandes du deuxième système positif de l'azote. En outre, malgré la faible exposition de nos clichés aux environs de 5600 Å,

nous pouvons affirmer que les deux bandes diffuses situées à 5 635 ct 5 670 Å, observées par Schuster (*) et attribuées par lui à la molécule NH₃ sont absentes.

La conclusion la plus importante de cette description résulte de la coïncidence parfaite de l'ensemble des spectres représentés sur le premier cliché, tant au point de vue de la répartition des différentes bandes que de la distribution de leur intensité dans le domaine spectral allant de 4 200 à 6 500 Å. Ce résultat, joint à l'utilisation d'un produit rigoureusement anhydre pour la réalisation du spectre de chimiluminescence, ce qui exclut définitivement la participation de l'oxygène à la nature de l'émetteur de ces bandes et aux documents déjà publiés (5) concernant la décomposition de N_3H , constitue une série très importante de preuves expérimentales en bon accord avec l'hypothèse qui identifierait avec NH_2 l'émetteur des bandes α de l'ammoniac. De plus ce résultat permet d'affirmer que ces bandes ne correspondent qu'à un seul émetteur puisque, s'il en était autrement, il n'y aurait aucune raison que les populations des divers émetteurs constituants soient dans les mêmes rapports dans les cinétiques différentes de décomposition de N_2H_4 ou de combustion de NH_3 .

Enfin, l'analyse spectrale de la chimiluminescence de l'hydrazine anhydre jette une lumière favorable sur les hypothèses à peu près communes émises par tous ceux qui se sont intéressés à la cinétique de décomposition de ce produit et qui admettent que le premier stade de la fragmentation de la molécule d'hydrazine serait

$$N_2H_4 + \varepsilon \rightarrow NH_2^* + NH_2^*$$
.

La faible population des radicaux NH par rapport à celle des NH₂ semblerait favoriser de plus un mécanisme de propagation en chaîne tel que

$$\begin{split} &N_{2}\,H_{4} \rightarrow NH_{2} + NH_{2},\\ &NH_{2} + N_{2}\,H_{4} \rightarrow NH_{2} + N_{2}\,H_{3},\\ &N_{2}\,H_{3} \rightarrow NH_{2} + NH. \end{split}$$

déjà préconisé par D. A. Ramsay (6) à la suite de ses études sur la photolyse de ce même composé.

- (*) Séance du 15 octobre 1956.
- (1) G. Pannetier et R. Hartoulari, J. Chim. Phys., 1956, p. 71.
- (2) G. PANNETIER et A. G. GAYDON, J. Chim. Phys., nos 5-6, 1951, p. 48.
- (3) G. PANNETIER, H. GUENEBAUT et A. G. GAYDON, Comptes rendus, 240, 1955, p. 958.
- (*) W. B. RIMMER, P. R. S., 109, 1923, p. 696.
- (5) S. Leach et G. Pannetier, J. Phys. Rad., 15, 1954, p. 413-416.
- (6) J. Phys. Chem., 57, no 4, 1953, p. 415.

MACROMOLÉCULES. — De la détermination de la viscosité intrinsèque d'un haut polymère en chaîne non ramifiée à partir de la viscosité spécifique de sa solution. Note (*) de M. François-A. Abadie-Maumert, présentée par M. Paul Pascal.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'une solution d'un haut polymère en chaîne non ramifiée s'obtient, en général à partir de sa viscosité spécifique η_{sp} , soit par extrapolation graphique à la concentration c=0 sur un graphique semilogarithmique dont les courbes de références sont obtenues à l'aide de la formule de Martin (1):

$$\log \frac{\eta_{\rm sp}}{c} = \log \left[\eta \right] + k \left[\eta \right] c,$$

soit directement en utilisant la formule de G. Schulz et F. Blaschke (2):

$$[\eta] = \frac{\eta_{\rm sp}}{c}$$

L'extrapolation d'après Martin a l'inconvénient de manquer de précision surtout pour les valeurs élevées de $[\eta]$. Quant à la formule de Schulz et Blaschke, elle n'est valable, pour une valeur de K donnée, que si le produit $[\eta]c$ est égal à une valeur déterminée et constante, ce qui est rarement réalisable dans la pratique.

La combinaison du graphique semi-logarithmique de Martin et de la formule de Schultz et Blaschke permet, en faisant varier la valeur de K, d'obtenir facilement des valeurs de $\lceil \eta \rceil$ précises.

Pour un haut polymère en chaîne non ramifiée dissous dans un solvant donné, la valeur de k de la formule (1) est obtenue expérimentalement par extrapolation graphique à la concentration de η_{sp}/c obtenue à différentes concentrations. L'expérience montre que k est pratiquement indépendant de $[\eta]$, de η_{sp}/c et de c, ce qui permet de tracer les droites représentant les variations correspondant à des valeurs de $[\eta]$ données en fonction de c.

La formule (1) permet également de calculer les valeurs de η_{sp} correspondant à un produit constant de $[\eta]c$ pour différentes valeurs de $[\eta]$. En remplaçant $[\eta]$, η_{sp} , et c par leur valeur dans la formule (2), on obtient la valeur de K correspondant au produit $[\eta]c$ considéré. En réunissant sur le graphique semilogarithmique d'après Martin, les valeurs de η_{sp}/c pour lesquelles K a la valeur trouvée, on obtient une courbe aux environs de laquelle la formule (2) est utilisable avec une valeur de K constante. En faisant varier le produit $[\eta]c$ on obtient une série de courbes correspondant à différentes valeurs de K.

Lorsque l'on a expérimentalement obtenu η_{sp} et c correspondant au polymère étudié, on détermine d'abord sur le graphique semi-logarithmique correspondant le point ayant c en abscisse et η_{sp}/c en ordonnée. La valeur de K à utiliser dans la formule (2) est celle de la courbe K la plus proche du point obtenu.

La méthode ci-dessus a été en particulier vérifiée avec des solutions de nitrocellulose dans l'acétone. Le tableau donne, pour trois échantillons de nitrocellulose en solution acétonique, les valeurs calculées de $\lceil \eta \rceil$ à l'aide de la for-

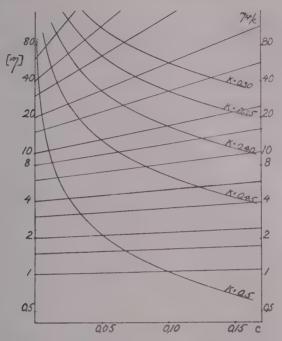


Fig. 1. — Variations de K en fonction de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ et de c.

mule (2) avec pour K les valeurs obtenues d'après les courbes de la figure 1 tracées suivant la méthode décrite plus haut.

[ŋ].		c		[1]
théorique.	$\frac{\eta_{\mathrm{sp}}}{c}$	(en g/100 ml).	K.	calculée.
ĭ	1,026	0,05	0,5	1,00
I	1,052	о, і	0,5	0,99
I	1,079	0,15	0,5	, 0,99
10	11,35	0,025	0,5	9,94
10	12,89	0,05	0,45	9,99
10	16,60	0,1	0,4	9,99
10	21,38	0,15	0,35	10,12
40	48,98	0,01	0,45	40,I
40	66,38	0,025	'ò,4	39,9
40	109,8	0,05	0,3	41,1

^(*) Séance du 30 juillet 1956.

⁽¹⁾ H. M. Spurlin, A. F. Martin, et H. G. Tennent J. Polymer Sc., 1, 1946, p. 63.

⁽²⁾ J. Prakt. Chem., 158, 1941, p. 130.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur les sulfures d'yttrium. Note de M. Jean Flahaut et M¹¹⁰ Micheline Guittard présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons réussi à préparer à l'état de pureté trois sulfures d'yttrium : le sulfure normal S_5Y_2 , un sous-sulfure S_7Y_5 monoclinique, et un polysulfure S_2Y quadratique, et nous en faisons connaître leurs principales propriétés. S_7Y_5 et S_2Y n'avaient pas été signalés jusqu'ici.

Le sulfure S_3Y_2 a déjà été obtenu exempt d'oxygène par action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde O_3Y_2 vers 1600°C [Picon et Cogné (¹)]. Nous sommes arrivés au même résultat à 1460°C, après 2 h et demie de chauffe, en réalisant une parfaite dessiccation du gaz, par passage sur du sulfure d'aluminium au rouge sombre.

Les diagrammes de rayons X ne laissent apparaître qu'une seule forme cristalline. Les difficultés rencontrées dans la préparation de monocristaux nous ont empêchés de déterminer de façon complète le système cristallin. La maille, probablement monoclinique, admet un paramètre $b=4,03\,\text{Å}$ « vrai » nettement plus petit que les deux autres. On observe que la strate O du cliché de cristal tournant autour de cet axe b ne peut ètre interprétée à partir des deux seuls paramètres a et c, et que, d'autre part, dans les clichés oscillants, les strates ne sont pas symétriques par rapport à la strate O.

Composition %	S.		Y.
Trouvée	34,9		65,45
Théorique pour S ₃ Y ₂	35,09	5	64,91

Pour les mesures physiques, nous avons utilisé un produit très pur, obtenu à partir d'un oxyde qui nous avait été remis par M. Trombe. La densité a pour valeur $d_4^\circ=3.87\pm0.02$. La susceptibilité magnétique trouvée $(\chi_a=83.4.\,\mathrm{10^{-6}}\,\mathrm{C.}\,\mathrm{G.}\,\mathrm{S.})$ correspond au faible paramagnétisme observé normalement avec les sels de l'yttrium trivalent. Le point de fusion instantanée, mesuré dans le vide sur un support en carbure de titane, est 1600° C. La carburation, après un contact de 30 mn, s'observe à partir de 1750° C.

En dehors de SY antérieurement décrit (2), nous avons obtenu, à partir de S_3Y_2 , les deux nouveaux composés S_7Y_5 et S_2Y . La formation du premier s'observe lorsqu'on fond rapidement le sulfure S_3Y_2 dans le vide et en creuset de graphite. On peut isoler aisément des monocristaux tabulaires; ils appartiennent au système monoclinique, et la maille, d'un type cristallin nouveau, est caractérisée par les valeurs suivantes :

$$a = 12,67 \text{ Å} \text{ « vrai »}, \quad b = 3,81 \text{ Å}, \quad c = 11,45 \text{ Å}, \quad \beta = 74^{\circ}, \quad \sin\beta = 0,961.$$

Le même sulfure s'obtient encore par fusion lente de S₂Y à 1660°C dans le vide.

D'autre part, en chauffant à 1300° C dans le vide S_3Y_2 avec 50 % en poids d'aluminium dans une nacelle d'alumine, on observe la formation de l'oxysulfure O_2SY_2 (³), en même temps que la volatilisation d'un composé d'yttrium instable à l'air. Si, par contre, on opère en nacelle de graphite, cette oxydation ne se produit plus, et l'on obtient en 4 h le nouveau sulfure S_7Y_5 , mélangé à du sulfure d'aluminium et à l'aluminium en excès. Ces deux derniers composés ne peuvent être éliminés par chauffage dans le vide à 1450°, température nécessaire à leur vaporisation, car il apparaît, dans ces conditions, le sous-sulfure SY (²). La purification peut être réalisée à l'aide d'un traitement de plusieurs jours par une lessive de potasse concentrée et froide. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on lave à l'eau et à l'alcool, et l'on dessèche dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Cette préparation, où l'on assiste à l'enlèvement par l'aluminium à 1300° d'une fraction bien déterminée du soufre de S_3Y_2 , avec apparition d'un nouveau spectre de rayons X, conduit à un composé défini. Nous avons d'abord pensé que celui-ci répondait à la formule S_4Y_3 , par analogie avec les terres cériques, mais les diagrammes de rayons X des produits résultant du frittage de 1 mol de S_3Y_2 avec 1 mol de SY montrent la présence constante de SY cubique, à côté du spectre monoclinique. Ceci est dû, en réalité, au fait que le composé formé est plus riche en soufre, et sa composition correspond à S_7Y_5 . La densité, $d_4^0 = 4,10$, obtenue expérimentalement concorde alors bien avec la densité théorique, 4,18 g/cm³, calculée avec 2 mol dans la maille monoclinique indiquée plus haut. Pour un dérivé S_4Y_3 , une maille à 4 mol donnerait une densité théorique trop élevée (4,97). Cristallographiquement, on aboutit donc à la formule S_7Y_5 .

La préparation la plus simple de ce composé consiste à chauffer 2h à 1600° C un mélange de 2 mol de S_3Y_2 et de 1 mol de SY.

Ce sulfure répond aux caractéristiques suivantes :

Composition %	s.		Y.
Théorie	33,78		66,22
Trouvée	34,15		65,58
Densité calculée		$4,18\mathrm{g/cm^3}$	
» trouvée		$d_4^3 = 4,10$	
Susceptibilité magnétique	$\chi_a = +$	39,3.10-6	. G. S.
Point de fusion instantanée		1 630°C	

Ce corps est conducteur de l'électricité.

La carburation ne s'observe pas en 2 h à 1 700°C au contact du graphite; elle devient sensible après 30 mn à 1 750°C. La dissociation est très légère après 2 h à 1 700°C dans le vide, avec formation du sous-sulfure SY, mais la volatilisation est nulle dans les mêmes conditions d'expérience.

Le sulfure S_2Y se forme par chauffage de S_3Y_2 passé au tamis 200, avec un excès de soufre. On opère dans des tubes scellés en pyrex. On élève progressivement la température jusqu'à 400°, que l'on maintient durant 24 h. On porte ensuite à 500° et finalement à 600° pendant cinq jours. La réaction étant assez fortement exothermique, une chauffe directe à 600° amènerait la fusion des tubes en pyrex. Après refroidissement, le produit est traité par le sulfure de carbone sec. Lorsque l'excès de soufre est enlevé, on élimine le sulfure de carbone restant par séjour dans le vide sec.

Le sulfure S_2Y est brun violacé. Son spectre de rayons X rappelle celui de S_2 Ce cubique (*). Toutefois, les raies analogues ne peuvent être interprétées dans le système cubique, et il existe plusieurs raies supplémentaires. Nous avons reconnu que la maille dérive de celle de S_2 Ce par allongement de l'une des arêtes du cube, et est en réalité un prisme quadratique avec a=7.71 Å « vrai » et c=7.89 Å. La densité calculée avec 8 mol par maille est 4.35 g/cm³; expérimentalement on trouve $d_2^0=4.25$.

Composition %	S.	Y.
Théorie pour S ₂ Y	41,90	58,10
Trouvé	40,64	59,26

La valeur de la susceptibilité magnétique, rapportée à un atome de métal (χ_a=125.10⁻⁶ C. G. S.), est très voisine de celle observée normalement pour les sels de l'yttrium trivalent. S₂Y est donc un polysulfure.

Dans le vide, à partir de 650°, ce composé se dissocie en soufre et sulfure S_3Y_2 . La fusion instantanée s'observe sur le graphite à 1660°C sans carburation, mais avec formation de S_3Y_2 .

Les trois sulfures d'yttrium ne s'oxydent sensiblement en présence d'air qu'à partir de 500°, avec production d'oxysulfure O_2SY_2 et de sulfate. Ils sont inaltérables par les solutions aqueuses alcalines froides. Ils sont attaqués en milieu acide, le sulfure S_2Y étant le plus résistant à l'acide acétique. Les solutions aqueuses diluées de permanganate de potassium ainsi que l'eau iodée N/10 les oxydent lentement. L'eau oxygénée fournit le sulfate.

En conclusion, on peut obtenir, à partir du sulfure d'yttrium normal S_3Y_2 , trois composés nettement différenciés : deux sous-sulfures $SY(^2)$ et S_7Y_5 , et un polysulfure S_2Y , qui n'avaient pas encore été signalés, et dont nous avons fait connaître les principales propriétés.

- (1) Bull. Soc. Chim. (4), 51, 1932, p. 94.
- (2) J. Flahaut et M. Guittard, Comptes rendus, 242, 1956, p. 1318.
- (3) J. Flahaut et M. Guittard, Comptes rendus, 241, 1955, p. 1775.
- (4) J. Flahaut et M. Guittard (à paraître prochaînement).

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'hydrolyse du β-phényl et du β-méthyl β-phényldicyanopropionate d'éthyle. Note de M. Robert Carrié, présentée par M. Marcel Delépine.

Réalisées par étapes, l'hydrolyse et la décarboxylation du β-phényl et du β-méthyl β-phényldicyanopropionate d'éthyle ont permis de préciser certains mécanismes de réaction et d'isoler de nouveaux dérivés azotés.

Dans le cadre d'une étude générale des esters-dinitriles de formule

$$(|R|)(|R'|)\widetilde{\underline{\underline{C}}}(|CN|) + \underbrace{\underline{\underline{C}}\underline{\underline{H}}}_{\alpha}(|CN|) \cdot C\Theta_2C_2H_4,$$

H. Le Moal, soit seul, soit avec A. Foucaud, soit avec nous même (4), a déjà étudié l'hydrolyse et la décarboxylation de composés de ce type avec $R=R'=C_6H_5-CH_2$; $R=C_6H_5-CH_2$ et $R'=C_6H_5$; $R=R'=C_6H_5$.

La présente Note concerne les deux esters-dinitriles de formules

$$(C_6\Pi_5)CH(CN) - CH(CN), CO_2C_2\Pi_5 \qquad et \qquad (C\Pi_3)(C_6\Pi_5)C(CN) - CH(CN), CO_2C_2\Pi_5, \\ (II)$$

A. Ester-dinitrile (I). — a. La condensation du cyanacétate d'éthyle sur l'aldéhyde benzoïque, réalisée suivant la méthode de Cope modifiée (2), conduit à l'ester-nitrile éthylénique

$$(C_6H_5)CH = C(CN)CO_2C_2H_5$$

déjà signalé dans la littérature, Rdt 90 %.

L'acide cyanhydrique, en milieu hydroalcoolique, s'additionne sur l'esternitrile (III), pour donner l'ester-dinitrile (I), F 65° (Rdt 90%), déjà signalé. La cyanuration s'accompagne de la formation d'une faible quantité d'acidediamide (IV).

$$\begin{array}{ll} (\,C_6H_5\,)CH(\,CONH_2\,)-CH(\,CONH_2\,)CO_2H & \quad (\,F\,\,190^o,\,\,avec\,\,d\'{e}composition\,). \\ (IV) & \end{array}$$

Par décarboxylation de (IV), on obtient aisement le diamide phényl-succinique

$$\begin{array}{ll} (\,C_{0}\,H_{5}\,)\,\mathrm{CH}\,(\,\mathrm{CO}\,\mathrm{NH}_{2}\,) - \mathrm{CH}_{2} - \mathrm{CO}\,\mathrm{NH}_{2} & \ \, (\,\mathrm{F}\,\,212^{o}\,), \\ (V) & \end{array}$$

composé que l'on peut, par ailleurs, préparer quantitativement, par action à froid de SO₄H₂ (93 %), sur le dinitrile correspondant.

b. L'hydrolyse alcaline de (I), au moyen d'une solution N de Na₂ CO₃ hydroalcoolique, relève d'un mécanisme différent de son homologue 3.3-diphénylé.

D'une part, si le départ de HCN subsiste, il demeure faible; par contre la saponification de la fonction ester devient très rapide et le passage au dinitrile

se fait presque exclusivement par l'intermédiaire de l'acide-dinitrile

$$\substack{ \text{C}_{6}\,\text{H}_{5}\,\text{CH}\,(\,\text{CN}\,)\,\text{---}\text{CH}\,(\,\text{CN}\,)\,\text{CO}_{2}\,\text{H} \\ \text{(VII)} }$$

avec décarboxylation de ce dernier. (VIII) n'est pas stable, mais sa présence dans le mécanisme d'hydrolyse est mise en évidence par la formation de son sel d'anilinium F 210-212° (avec décomposition).

D'autre part, le dinitrile (VI), contrairement à son homologue β.β-diphénylé, évolue dans le milieu réactionnel; il en résulte que le rendement de sa préparation passe par un maximum d'environ 50 %, pour une durée opérationnelle de 1 h.

c. Par action à froid de SO_4H_2 à 93 % (4 h), l'ester-dinitrile (I) est transformé, en ester-diamide :

$$\begin{array}{ll} (C_{6}\,H_{5})\,CH(\,CO\,NH_{2}\,) - CH(\,CO\,NH_{2}\,)\,CO_{2}\,C_{2}\,H_{5} & (F\,252\text{--}254^{\circ},\,Rdt\,82\,\%\,). \\ \text{(VIII)} \end{array}$$

L'ester-diamide (VIII), soluble à froid dans la soude hydroalcoolique 5 N/4, reprécipite par addition de HCl au 1/3, sous forme d'imide-amide :

$$C_6H_5$$
 — CH — $CONH_2$ CO CO NH CO

B. Ester-dinitrile (II). — a. La condensation du cyanacétate d'éthyle, sur l'acétophénone, suivant la méthode de Cope modifiée (²), conduit à l'esternitrile éthylénique

$$(C_6 H_5)(CH_3)C = C(CN)CO_2C_2H_5,$$

séparé sous forme d'huile, É₂ 136-137°, Rdt 77-79 %, rendement supérieur à ceux obtenus par Cope ou par Cragoe et ses collaborateurs (3).

Refroidie dans le mélange neige carbonique-acétone, l'huile précédente laisse déposer des cristaux (X_1) de même composition, F 46-47°, stables à la température ambiante. Après essorage des cristaux (X_1) , l'huile séparée redonne au bout de quelques semaines des cristaux identiques. Il n'a pas été possible d'isoler jusqu'à présent le second isomère correspondant à (X).

La cyanuration de l'huile (X) ou des cristaux (X_4) conduit au même ester-dinitrile (II), F 77-78°, avec un rendement pratiquement quantitatif. L'ester-dinitrile (II) n'était pas signalé dans la littérature à l'état cristallisé.

b. L'hydrolyse alcaline de (II) relève d'un mécanisme analogue à celui de (I) et conduit dans les mêmes conditions au dinitrile;

$$(C_6 H_5)(CH_5)C(CN)$$
— $CH_2 CN$ (F 29°)

avec formation intermédiaire de l'acide-dinitrile

$$\begin{array}{c} (\operatorname{C}_{6}\operatorname{H}_{5})(\operatorname{CH}_{3})\operatorname{C}(\operatorname{CN}) - \operatorname{CH}(\operatorname{CN})\operatorname{CO}_{2}\operatorname{H}. \\ \text{(XII)} \end{array}$$

(XII), instable lui-mème, est encore mis en évidence par son sel d'anilinium, F 106-108° (avec décomposition).

Le comportement global du dinitrile (XI) dans le milieu réactionnel est semblable à celui du dinitrile (VI); le meilleur rendement obtenu est de 72 %, pour une durée opérationnelle de 3 h.

c. Par action à froid de SO_4H_2 (93%) pendant 6 h, l'ester-dinitrile (II) est transformé en ester-diamide :

$$\begin{array}{c} (\,\mathrm{CH_{3}})\,(\,\mathrm{C_{6}\,H_{5}})\,\mathrm{C}\,(\,\mathrm{CO\,NII_{2}}) - \mathrm{CH}\,(\,\mathrm{CO\,NII_{2}})\,\mathrm{CO_{2}\,C_{2}\,H_{5}} & (\,\mathrm{F}\,\,186 - 187^{o},\,\,\mathrm{Rdt}\,58\,\%\,\,). \\ (\,\mathrm{XIII}) \end{array}$$

L'hydrolyse sulfurique s'effectue, comme pour (1), sans départ de HCN.

L'ester-diamide (XIII) donne avec la soude, dans les mêmes conditions que l'ester-diamide (VIII), l'imide-amide correspondante :

$$(CH_3)(C_6H_5)C CH-CONH_2$$

$$(F 201-202^{\circ}).$$

$$NH$$

$$(XIV)$$

En conclusion, l'étude précédente met en évidence les faits suivants :

r° En milieu alcalin il y a toujours compétition entre le départ de HCN et la saponification de la fonction ester (¹). Dans le cas des esters-dinitriles (1) et (II) le départ de HCN demeure faible, mais la saponification de la fonction ester devient rapide. C'est le contraire pour l'homologue β.β-diphénylé.

2° Les dinitriles (VI) et (XI) sont beaucoup plus facilement saponifiables que leur homologue β . β -diphénylé, particulièrement stable, même en solution de CO_3K_2 , δN .

3° L'hydrolyse acide des esters-dinitriles (I) et (II) conduit aux esters-diamides correspondants. Ces composés se cyclisent spontanément en milieu alcalin comme leurs homologues β . β -dibenzyl et β -phényl β -benzyl, pour donner des imides-amides. Quant à l'homologue β . β -diphénylé, qui dans les mêmes conditions, mène à l'acide-diamide, on doit lui affecter dans la série une place toute particulière.

Une interprétation des phénomènes sera donnée ultérieurement.

- (1) H. LE MOAL et R. CARRIE, Comptes rendus, 242, 1956, p. 2572.
- (2) H. LE MOAL, Thèse de Doctorat, Paris, 1952; Ann. Chim., 12, 1953, p. 8.
- (3) E. J. CRAGOE, C. M. ROBB et J. M. SPRAGUE, J. Org. Chem., 15, 1950, p. 381.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur deux nouveaux exemples de transposition propargylique. Note de M. Marcel Gaudemar, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les réactions du bromure de propargyl-magnésium sur le sulfate de butyle et du bromure d'allényl-aluminium sur l'éther chlorométhylique se font, la première avec une transposition propargylique partielle, la seconde avec une transposition rétropropargylique partielle. Dans chaque cas la présence des isomères acétylénique et allénique a été mise en évidence par la spectrographie infrarouge.

1. Dans un travail antérieur (¹) nous avons étudié la double décomposition entre le bromure de propargyle BrCH₂—C=CH et les composés organomagnésiens RMgBr. Il se forme un mélange de carbures où l'isomère allénique R—CH=C=CH₂ prédomine. Il nous a paru intéressant de savoir si une réaction éventuelle entre un bromure RBr et le bromure de propargyl-magnésium BrMgCH₂—C=CH se ferait ou non avec transposition propargylique. Malheureusement une telle réaction n'a pas lieu, mème en présence de chlorure ferrique. Nous avons tourné la difficulté en substituant à l'halogénure RBr le sulfate $SO_2(OR)_2$.

C'est ainsi que le sulfate de butyle réagit vivement sur le bromure de propargyl-magnésium. Il se forme un mélange de butylallène et d'heptyne vrai.

$$IIC \equiv C - CH_2MgBr + SO_2 \underbrace{\begin{array}{c} OC_4H_9 \\ OC_4H_9 \end{array}}_{C} \underbrace{\begin{array}{c} \alpha\,C_4H_9 - CH \equiv C \equiv CH_2 \\ (1-\alpha)\,C_4H_9 - CH_2 - C \equiv CH \end{array}}_{C} + SO_2 \underbrace{\begin{array}{c} OMgBr \\ OC_4H_9 \end{array}}_{C}$$

Le dosage de la fonction acétylénique vraie [méthode de Marszak, (²)] montre la présence d'environ 50 % de chaque isomère dans le mélange. Fréquences infrarouges caractéristiques : 1955 cm⁻¹ pour —CH=C=CH₂, 2116 et 3 295 cm⁻¹ pour —C=CH. Toutefois cette méthode ne constitue pas une méthode pratique de préparation des carbures alléniques : bien que dans le cas étudié le rendement soit bon, le mélange de carbures est souillé par du bromure de butyle provenant vraisemblablement d'une évolution de SO₂(OC, H₂)OMgBr et qu'il est difficile d'éliminer.

2. Les bromures d'allyle ou de propargyle, en dépit de la grande mobilité de leur halogène, ne réagissent pas, même à chaud, sur les organoaluminiques qu'ils engendrent. Afin de savoir si ces aluminiques résisteraient encore à l'action de composés à halogène plus mobile, nous avons opposé au bromure d'allényl-aluminium (1), (3) l'éther chlorométhylique.

La double décomposition se produit aisément à température ambiante; il se forme un mélange d'éthers-oxydes acétylénique et allénique

$$\begin{array}{l} CH_{3}-O-CH_{2}CI\\ +BrAl_{\frac{3}{2}}CH=C=CH_{2} \end{array} \\ \begin{array}{l} \beta\,CH_{3}-O-CH_{2}-CH=C=CH_{2}\\ (1-\beta(CH_{3}-O-CH_{2}-CH_{2}-C\equiv CH) \end{array} \\ +\frac{1}{3}Al\,Cl_{3} +\frac{1}{3}Al\,Br_{3} \end{array}$$

Le dosage de la fonction acétylénique vraie montre la présence d'environ 50 % de chaque isomère dans le mélange. Les rendements sont bons et rien ne s'oppose *a priori* à une séparation chimique des deux éthers-oxydes. Fréquences infrarouges caractéristiques : 1955 cm⁻⁴ pour —CH=C=CH₂, 2118 et 3295 cm⁻⁴ pour —C≡CH.

Conclusions. — Si la première réaction décrite ne constitue pas une méthode pratique de préparation des carbures alléniques, la seconde, par contre, permet d'atteindre facilement les éthers-oxydes \(\beta\)-alléniques en bout de chaîne. De plus, la transposition propargylique étant un phénomène assez rare, ces deux exemples nouveaux méritent d'être signalés.

- (1) M. GAUDEMAR, Thèse, Paris, 1956.
- (2) MARSZAK et KOULKES, Bull. Soc. Chim., 1950, p. 364.
- (3) C. Prévost et M. Gaudemar, Comptes rendus, 239, 1954, p. 282.

MINÉRALOGIE. — Sur l'existence et un mode de préparation du monohydrate de carbonate de calcium. Note (*) de MM. Guy Baron et Michel Pesneau, transmise par M. Charles Mauguin.

Nous avons étudié l'action du carbonate de sodium sur l'eau de mer en nous inspirant des travaux de Lucas sur le même sujet (1).

Nous avons opéré sur une eau de mer provenant du bassin d'Arcachon dont le pH était de 7,7. Cherchant à nous rapprocher des conditions expérimentales de Lucas, spécialement du point de vue du pH dont l'importance nous avait semblé prépondérante, nous avons dégazé cette eau par chauffage à 80°C. Son pH était alors de 8,2.

Dans dix béchers contenant chacun 250 cm³ d'eau de mer dégazée et refroidie, nous avons ajouté respectivement 3,5, 5, 7,5, 10, 11, 11,5, 12,5, 15, 17,5 et 20 cm³ de CO₃ Na₂ molaire. Les pH ont été mesurés aussitôt après addition du carbonate, puis de nouveau au bout de 7 jours.

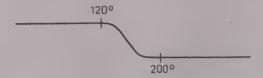
Après 14 jours, les précipités s'étaient transformés en un matériau cristallin. Ils ont été lavés, puis séchés, soit sur un filtre soit à 80°. Ensuite nous les avons étudiés par diffraction X, méthode Debye-Scherrer.

Dans la totalité des cas, nous avons observé les spectres de diffraction d'un corps non identifié. Ce corps semblait être seul aux plus bas pH de cette série d'expériences et accompagné d'une phase magnésienne variable, nesquéhonite ou hydromagnésite aux pH plus élèvés.

Nous avons alors procédé a l'identification de ce corps inconnu sur un échantillon où il apparaissait seul.

Une première fraction de cet échantillon a été chauffée à 140°C puis réanalysée par diffraction X. On observait alors que l'intensité des raies du corps

inconnu était en régression en même temps qu'apparaissaient celles de la calcite. Après chauffage poursuivi jusqu'à 250°C, le diagramme fait apparaître exclusivement les raies de diffraction X de la calcite.



Enfin, à 1000°C, on observe uniquement le spectre X de CaO. Cette dernière expérience a été tentée en vue d'éliminer la possibilité de coexistence d'une phase magnésienne amorphe à côté du corps inconnu.

Cette première étude nous permettait de conclure que nous étions en présence d'une forme simple ou complexe de CO₃ Ca, stable à la température ambiante, qui par chauffage se transformait en calcite avant 250 °C.

Précisons qu'il ne s'agissait ni de vatérite, ni d'aragonite, ni d'hexahydrate de CO₃ Ca, tous actuellement connus.

Nous avons ensuite procédé à une analyse thermogravimétrique de ce corps (prise d'essai 166 mg). Vitesse de chauffe 3 °C/mn.

Une première perte en poids, située précisément entre 120 et 200°, a été imputée au départ d'eau. Les calculs donnent alors pour formule à ce corps : CO₃Ca, 1,06H₂O, soit pratiquement CO₃Ca, H₂O aux erreurs expérimentales près.

Spectre infrarouge. — Nous avons examiné le spectre infrarouge en utilisant le spectromètre Perkin-Elmer 21 à double faisceau. Le corps a été étudié sous forme de comprimé dans le KBr. Nous avons relevé les absorptions suivantes en cm⁻¹:

$$3210(F)$$
, $2270(f)$, $1700(f)$, $1480(TF)$, $1410(TF)$, $1066(m)$, $873(F)$, $783(F)$, $762(F)$, $725(f)$, $698(m)$.

On y retrouve toutes les caractéristiques des spectres des carbonates (1066, 873, 698). La présence de la bande 3210 et le doublet 1480-1410 se retrouvent dans les hydrocarbonates (2), (3), (4).

Spectrométrie de flamme. — La spectrométrie de flamme opérée sur l'oxyde de calcium obtenu par chauffage du corps à 1000°C a révélé la présence de magnésium dans le produit étudié (0,33 %), c'est-à-dire sensiblement 1 atome de magnésium pour 100 de calcium. Deux hypothèses sont alors possibles :

Il peut s'agir soit d'une phase magnésienne indépendante du monohydrate de CO₃Ca, mais en quantité trop faible pour être décelée aux rayons X, soit de magnésium intervenant en solution solide dans le monohydrate de CO₃Ca. La première hypothèse semble plus vraisemblable, cette phase magnésienne devenant de plus en plus apparente à la diffraction X sur les échantillons de la série obtenus à pH plus élevés.

A la suite de ces essais, une nouvelle série de 10 échantillons a été préparée sur une eau de mer de même provenance dégazée ou non. Dans la totalité des cas, le corps en question a été obtenu. Son spectre X est le suivant :

d(Å).	hkl.		d (Å).	hkl.	
5,25	100	m	1,819	203	f
4,30	101	TF	r,775	-	m
3,05	102	-TF	1,762	212	m
2,813	111	\mathbf{F}	1,702	300	-
2,485	201	m	1,592	302	f
2,368	112	· F	1,392	114	
2,267	103	f	1,560	213	f
2,157	202	F	1,491	221	f
1,989	210	f	1,436	_	f
1,926	211	TF	1,370	312	£

A notre connaissance l'existence du monohydrate de CO₃Ca n'a été mentionnée qu'une fois dans la littérature par R. Brooks, L. M. Charles et E. F. Thurston (*) qui l'ont obtenu à partir de solutions de chlorures de calcium et de magnésium, et en opérant à — 3°C.

A la différence de ces auteurs, nous avons obtenu ce monohydrate à la température ambiante du laboratoire.

Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

R. Brooks et coll.	Présents résultats.
a = 6,09	a = 6, 15
c = 4,95	c = 4,955
$\frac{a}{c} = 1,230$	$\frac{a}{c} = 1,237$

Du mode de préparation qu'ils ont utilisé, comparé à celui que nous avons nous-mêmes employé, il semble que le magnésium joue un rôle particulier dans la formation du monohydrocarbonate de calcium.

- (*) Séance du 15 octobre 1956.
- (1) G. Lucas, Comptes rendus, 226, 1948, p. 937.
- (2) J. M. HUNT, M. P. WISHERD et L. C. BONHAM, Anal. Chem., 22, 1950, no 12, p. 1478.
- (3) F. A. MILLER et C. H. WILKINS, Anal. Chem., 24, nº 8, 1952, p. 1253.
- (4) Th. Pobeguin, Ann. des Sc. Nat., Bot., 1954, 11° série, p. 29.
- (5) Philos. Trans., 243, 1950, p. 145.

MINÉRALOGIE. — Étude des combinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline. Note de MM. FÉLIX BERTAUT et FRANCIS FORRAT, transmise par M. Charles Mauguin.

Les sesquioxydes des terres rares et de l'yttrium $A_2 O_3$ réagissent sur les oxydes trivalents $B_2 O_3$ où B est un élément de transition trivalent [B = V, Ti,

Cr, Mn, Fe, Co, (Ni)] pour former deux séries de composés, soit du type pérovskite déformée ABO₃ (¹) à (⁵), soit du type grenat A₃B₅O₄₂ dont les combinaisons avec B = Fe sont ferrimagnétiques (⁶). Dans cette Note nous étudions les combinaisons des oxydes des terres rares et de l'yttrium avec les oxydes Al₂O₃ et Ga₂O₃ dont les cations n'appartiennent pas aux éléments de transition.

Combinaisons du type pérovskite ABO₃. — Nous avons montré antérieurement que la déformation des pérovskites augmente lorsque le rayon de la terre rare A diminue et que le rayon de l'ion B augmente (B=élément de transition). Les ions Al³+, Ga³+, Fe³+ ont les rayons conventionnels (de Goldschmidt) de 0,57, 0,62 et 0,67 Å respectivement. On peut donc s'attendre à ce que pour une pérovskite formée avec une même terre rare la déformation soit la plus faible pour Al, la plus grande pour Fe et qu'elle soit intermédiaire pour Ga. C'est effectivement le cas. Dans le tableau I les combinaisons ABO₃ (A = terre rare, B = Al, Ga) sont rangées dans l'ordre des rayons ioniques décroissants des terres rares trivalentes (= ordre de Z croissant du tableau périodique). Dans les aluminates la déformation passe successivement par les stades quadratique (LaAlO₃, CeAlO₃), rhomboédrique (NdAlO₃, PrAlO₃) et orthorhombique (SmAlO₃, GdAlO₃, DyAlO₃, YAlO₅, etc.). Les composés CeAlO₃ (†) et YAlO₃ (⁵) ont déjà été signalés.

TABLEAU I. - Pérovskites.

Aluminates.

Substance	La Al O ₃	CeAl O ₃ (7)	PrAlO	NdAlO ₃
Symétrie	Quadra	tique	Rhomb	oédrique
Paramètres (Å)	a = 3,797	$3,76_0$	a = 3,79	3,77
Unités par maille				
Substance				
Symétrie	Or	thorhombiqu	e (D_{2h}^{+6} - $\mathrm{P}bn$	m)
	$(a = 5, 31_3)$	$5,28_{9}$	5,240	5,170
Paramètre (Å)	$b = 5,3r_3$	$5,32_{3}$	5,318	$5,32_{9}$
	$(c = 7, 51_4)$	7,448	$7,42_{8}$	7,370
Unités par maille		4		
	• Galla	tes.		
Substance	La Ga O ₃	Pr Ga O ₃	Nd Ga O ₃	$\operatorname{Sm}\operatorname{Ga}\operatorname{O}_3(8)$
Symétrie				
	(a = 5,48)	5,44	5,42	, —
Paramètres (Å)	b = 5,49	5,46	5,49	_
Paramètres (Å)	(c = 7.76)	7.71	7.67	

Dans les gallates l'accroissement du rayon de Ga³⁻⁻ par rapport à celui de Al³⁺ suffit déjà pour supprimer les stades de déformation quadratique et rhomboédrique. Le stade orthorhombique seul apparaît. La déformation [mesurée

par exemple par la disserence des paramètres $\delta = b - a(4)$] est cependant moindre que dans les ferrites correspondants, conformément à la progression des rayons ioniques r(Fe) > r(Ga) > r(Al). Le groupe de recouvrement orthorhombique est D_{2h}^{16} -Pbnm. Fe, Ga, Al sont alors dans les centres de symétrie 4b tandis que la terre rare (0 ou Y) est en 4e et l'ion O se trouve en 4e et 8d (Notations des Tables internationales).

Rappelons que dans nos études de déformation de pérovskites ABO₃ (*) (B = élément de transition), le stade de déformation quadratique n'apparaît plus tandis qu'on rencontre encore la déformation rhomboédrique dans La CoO₃, « La Mn O₃ » (*), et dans certaines pérovskites mixtes où entre Ni³⁺. Cela indique que l'on a r(Fe) > r(Ga) > r(Co) > r(Ni).

Remarquons enfin que les déformations successives que l'on observe en refroidissant Ba Ti O₃, pérovskite, cubique au-dessus de $t=120^{\circ}\mathrm{C}$ sont quadratique ($t<120^{\circ}\mathrm{C}$), orthorhombique ($t<5^{\circ}\mathrm{C}$) et rhomboédrique ($t<-90^{\circ}\mathrm{C}$) selon que la polarisation électrique est couchée suivant un axe quaternaire [001], binaire [011] ou ternaire [111]. Une comparaison directe des déformations orthorhombiques de Ba Ti O₃ et des composés ABO₃, décrits ici, n'est pas possible, ces derniers étant tout au plus antiferroélectriques.

Combinaisons du type grenat $A_3 B_5 O_{42}$. — Dans le tableau II sont résumés les paramètres, volumes moléculaires et densités aux rayons λ des grenats $A_3 B_5 O_{42}$ (B = Al, Ga) (groupe d'espace O_h^{10} — 1 a 3 d; Λ en 2 4c, Λ en 16 a et 24d, Λ en 96 h). Les grenats $\Lambda_3 \Lambda l_5 O_{12}$ n'existent que lorsque le rayon ionique de la terre rare Λ est inférieur à celui de Λ est inférieur à Λ est inférie

TABLEAU II. - Grenats.

Alt	ıminium.		
Substance.	Paramètre (Å).	Volume moléculaire (ų).	D _{.e} (g/cm ³).
$\operatorname{Gd}_3\operatorname{Al}_5\operatorname{O}_{12}\ldots\ldots\ldots$	12,11	222	5,95
$\mathrm{Dy_3Al_5O_{12}\dots\dots}$	12,06	218	6,15
$Y_5Al_5O_{12}$	12,02	217	4,50
Er ₃ Al ₅ O ₁₂	11,98	215	6,37
	Fallium		
$Pr_3Ga_5O_{12}$	12,57	248	6,40
$\operatorname{Nd}_3\operatorname{Ga}_5\operatorname{O}_{12}$	12,50	244	6,57
$Sm_3Ga_5O_{12}$	12,42	239	6,58
$\operatorname{Gd}_3\operatorname{Ga}_5\operatorname{O}_{12}$	12,39	238	7,02
$\mathrm{Dy}_3\mathrm{Ga}_3\mathrm{O}_{12}.\ldots.$	12,32	234	7,25
Y_3 Ga ₅ O ₁₂	12,30 °	232	5,73
$\operatorname{Er}_3\operatorname{Ga}_5\operatorname{O}_{12}$	12,25	229	7,49

Remarquons que dans les grenats $A_3Fe_5O_{12}$ la coupure se fait entre Nd et Sm. Les grenats $Pr_3Fe_5O_{12}$ et $Nd_3Fe_5O_{12}$ n'existent donc pas (alors que les

grenats correspondants de Ga existent). Les grenats mixtes $Nd_3(FeGa)_5 O_{42}$ sont encore stables aussi longtemps que le rapport Fe/Ga ne dépasse pas 4/1. De même, bien que $Sm_3 Al_5 O_{42}$ n'existe pas, les grenats mixtes $Sm_3(AlFe)_5 O_{42}$ sont stables aussi longtemps que Al/Fe < 3/2.

L'existence des grenats semble donc liée au rapport de rayons r(A)r(B) qui ne peut dépasser une valeur critique α . Ces valeurs de α , calculées avec les rayons ioniques de Goldschmidt sont 1.95, 1,87 et 1,70 pour les séries respectives des grenats d'Al, Ga et Fe. Toutes les substances décrites ont été préparées par M^{10} Moesch.

- (1) V. M. Goldschmidt, Skr. norske Vidensk Akad. Mat. Naturw. Kl., no 2, 1926.
- (2) I. NARAY-SZABO, Publ. Univ, Techn. Sc., Budapest, 1, 1947, p. 30.
- (3) G. GUIOT-GUILLAIN, Comptes rendus, 237, 1953, p. 1654.
- (1) F. BERTAUT et F. FORRAT, J. Phys. Rad., 17, 1956, p. 129.
- (5) S. Geller et E. A. Wood, Acta Cryst., 9, 1956, p. 563.
- (6) F. Bertaut et F. Forrat, Comptes rendus, 242, 1956, p. 382.
- (7) W. H. ZACHARIASEN, Acta Cryst., 2, 1949, p. 388.
- $(^8)$ La mesure des paramètres n'a pas été poussée au-delà de Nd Ga ${\rm O}_3$. Bien que ${\rm Sm}$ Ga ${\rm O}_3$ existe, la mesure des paramètres est difficile à cause de la formation préférentielle de grenats ${\rm A}_3$ Ga $_5$ O₁₂ dont les raies prédominent et donnent lieu à de nombreuses superpositions.
- (°) La substance « La Mn O₃ » décrite en (°) représente en réalité une combinaison intermédiaire entre La³⁺Mn³⁺O₃, orthorhombique (cf. H. L. Yakel, Acta Cryst., 8, 1955, p. 394) et La³⁺Mn⁴⁺, O₃ rhomboédrique dans laquelle le rayon moyen des ions Mn³⁺ et Mn⁴⁺ présents est comparable à celui de Co³⁺ (cf. aussi M. G. Harwood, Proc. Phys. Soc., 68, 1955, p. 586). L'étude de ces substances continue.

CRISTALLOGRAPHIE. — Mesure de la vitesse de croissance de cristaux de chlorure de potassium au sein d'une solution. Note de M. Maurice Davion, transmise par M. Charles Mauguin.

La vitesse de croissance de cristaux de chlorure de potassium en suspension dans une solution aqueuse sous-refroidie des chlorures de sodium et de potassium, saturée en ces deux sels, a été mesurée en valeur absolue. L'interprétation des résultats est basée sur les méthodes statistiques. Les effets des facteurs suivants ont été étudiés; dimensions des cristaux, vitesse d'écoulement du liquide, sursaturation, température.

La suspension cristalline en voie de croissance est maintenue dans le courant ascendant d'une solution sursaturée (fig. 1). La solution saturée contenue dans la cuve thermostatique CT (capacité voisine de 201) est aspirée par la pompe P (débit 500 l/h environ) et envoyée à travers plusieurs circuits : le circuit 4 comporte la jaquette réfrigérante R qui provoque la sursaturation et le tube C qui contient la suspension cristalline. Une canalisation à laquelle est adapté un saturateur S formé d'un entonnoir entouré d'une fine toile de nylon et qui contient une réserve de sel constitue le circuit 2. Le circuit 3 est un « by-pass » BP, permettant de faire varier le débit dans chaque canalisation.

Les cristaux de chlorure de potassium utilisés sont de petits bâtonnets aux faces souvent érodées, parfois collés entre eux. Ils proviennent des bacs de cristallisation des Mines domaniales de potasse d'Alsace. Quatre fractions, obtenues par tamisage, ont été retenues pour notre étude. Les petites dimensions des cristaux sont voisines respectivement de 0,3, 0,4, 0,6 et 0,9 mm. Des essais antérieurs, utilisant une face d'un monocristal de KCl(2 cm² environ) suspendu dans le tube C n'avaient pas donné de résultats reproductibles.

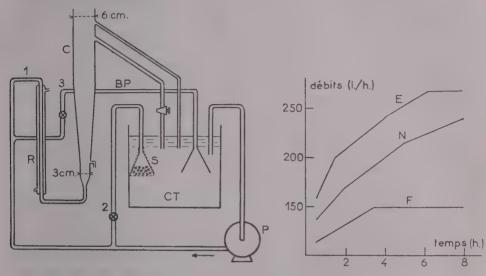


FIG. 1._ Schéma de l'appareil

FIG. 2._ Evolution du débit en C

La solution saturée en KCl et Na Cl est préparée en faisant circuler un liquide déjà concentré à travers S pendant plusieurs heures. L'état de saturation est ensuite contrôlé en vérifiant que le poids d'un monocristal plongé dans CT pendant un quart d'heure ne diminue pas. Plusieurs milliers de cristaux sont alors introduits par le haut du tube C et l'on établit la sursaturation désirée par un courant d'eau dans R. L'expérience dure 8 h; des prélèvements sont effectués, en général après des durées de 3,5 et 8 h : un mélange de cristaux et de solution est siphonné par un tube fin qui plonge dans C. Les cristaux séchés, plusieurs ensembles de cent particules sont comptés et pesés en éliminant les agglomérats. L'évaporation de la saumure et les dépôts de sel limitent la durée de fonctionnement en continu de l'appareil à trois jours.

La constante de vitesse, K_c , est déduite de la variation du poids moyen, m, d'un cristal en fonction du temps, t. Elle est définie comme un coefficient de transport de matière :

$$(1) \qquad \qquad \frac{dm}{dt} = \mathbf{K}_c \mathbf{A} \, \Delta c$$

(A, surface du cristal; Δc , sursaturation en grammes par centimètre cube). A peut-être remplacé par l'expression $\alpha/m^{2/3}$, le facteur de forme α étant déduit de la valeur moyenne du rapport de la longueur du bâtonnet à sa largeur pendant l'intervalle du temps considéré. La relation (1) intégrée devient :

(2)...
$$m_t^{\frac{1}{3}} = m_0^{\frac{1}{3}} = K_c \alpha \Delta c \frac{t}{3}$$

La sursaturation est calculée, pour un sous-refroidissement $\Delta\theta$ fixé, à partir des données sur les équilibres du système NaCl-KCl-H $_2$ O (4). Pour $\theta=26^{\circ}$ et $\Delta\theta=0^{\circ}, 1$, Δc est égal à 1,44, 10^{-4} g/cm 3 . Cependant, l'estimation de la sursaturation est délicate car le dispositif thermostatique introduit des fluctuations importantes de température (\pm 0°,03 à \pm 0°,05) qui se transmettent très rapidement, la vitesse de circulation du liquide étant grande. La différence $\Delta\theta$ observée entre les températures en CT et en C reste donc constante. Elle a été employée pour le calcul de Δc .

L'étude des variations de m¹³ fait apparaître une dispersion importante des résultats et nous ferons usage, pour étayer nos conclusions des méthodes statistiques. Signalons que la reproductibilité des essais consécutifs est en général la meilleure : le renouvellement de l'eau mère qui entraîne de petites variations de sa composition (de faibles quantités d'ions Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Pb⁺⁺ sont présentes) constitue un facteur de perturbation.

Nous avons considéré les variations de $m^{1/3}$ entre 3 et 5 h, d'une part, entre 5 et 8 h, d'autre part, comme des données indépendantes. Ceci n'est rigoureux que si les erreurs d'échantillonnage concernant l'estimation de m sont nulles. En fait ces erreurs sont presque toujours négligeables devant la dispersion des valeurs entre les essais.

Des mesures ont été effectuées avec les quatre fractions de cristaux pour $\theta = 26^{\circ}$ et $\Delta\theta = 0^{\circ}, 2$. La distribution de l'ensemble des résultats se rapproche beaucoup de la normale : elle est symétrique ; d'autre part, le rapport de l'écart moyen à l'écart-type est égal à 0,78 (valeur théorique : 0,80). L'effet de la taille des cristaux sur K_c peut donc être étudié par analyse de la variance. Cette étude montre que les différences observées entre les moyennes des résultats pour chaque fraction ne sont pas significatives : nos mesures ne mettent pas en évidence un effet de A sur K_c . La moyenne générale de K_c est $7, 1.10^{-3}$ C. G. S. et l'écart-type $9, 5.10^{-4}$ C. G. S.

En réalité, une augmentation de la taille des cristaux entraîne un accroissement de la vitesse du liquide dans C. Une étude distincte de ce second facteur a été faite pour $\theta=26^\circ$, $\Delta\theta=0^\circ$, 3 et des cristaux de la taille 0, 4 mm avec trois types d'évolution du débit en C (fig. 2): types N (normal), E (élevé), F (faible). Nous n'avons pas observé d'influence de la vitesse du liquide.

Lorsque $\Delta\theta$ prend les valeurs o°, 3 et o°, 4, la formation de cristaux uniques fait place progressivement à la croissance sur le cristal initial de plusieurs

individus cristallins imbriqués, mais dont les orientations restent voisines de celle du cristal support. On observe une diminution significative de K_c : $6,1.10^{-3}$ et $5,5.10^{-3}$ respectivement. Ce fait est surprenant, car on considère généralement que les vitesses de croissance varient comme Δc^n avec $1 \leq n \leq 2$ (2). Nous pensons que ce désaccord peut s'interpréter par une estimation inexacte de la valeur réelle de $\Delta\theta$. D'après nos résultats, la valeur de $\Delta\theta$ qui rendrait K_c indépendant de Δc serait égale à la valeur lue, plus o^n , 15. La valeur de K_c correspondante serait 4.10^{-3} C. G. S.

Enfin, le rapport $K_{c(20^{\circ})}/K_{c(20^{\circ})}$ a été calculé : il est égal à 1,13.

0.	Δ0.	Taille des cristaux.	Nombre d'expériences.	$K_c \cdot 10^3$.	Écart-type.104.
	0,2	0,9	2	7,I	8,5
	_	0,6	3	7,6	8,1
26) –	0,4	4	7,0	10,3
200411000000000	-	·· 0,3	3	6,9	11,3
	0,3	0,4	6	6,1	9,1
	0,4	0,4	4	5,5	5,4
30	0,2	0,4	4	8,0	12,3

- (1) E. CORNEC et H. KROMBACH, Ann. Chim., 10° série, 18, 1932, p. 5-13.
- (2) A. NEUHAUS, Chem. Ing. Techn.. 28, 1956, p. 155-161.

GÉOLOGIE. — Sur la présence d'une série de type « nigritien » dans l'Antécambrien de l'Ahaggar oriental (Sahara central) : la série de Tiririne. Note de M. Jacques Blaise, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une série de conglomérats et d'arkoses est discordante sur le Pharusien de l'Ahaggar oriental. Sa sédimentation, d'origine détritique, s'est opérée dans des bassins localisés et indépendants, à partir de la démolition de la chaîne pharusienne. Elle est plissée et recouverte en discordance par les grès horizontaux cambro-siluriens du Tafesaset.

Des Notes précédentes (1) montraient la présence, dans l'Ahaggar oriental, des deux séries antécambriennes successives, le Suggarien et le Pharusien, définies par C. Kilian (2) et étudiées plus à l'Ouest par M. Lelubre (3).

De nouvelles observations montrent l'existence dans ce socle d'épaisses séries plissées de conglomérats et d'arkoses.

A 40 km au Sud du puits de Tiririne, environ 2 000 m de telles formations constituent un synclinal méridien; à l'Est elles reposent en discordance angulaire sur un granite pharusien qui contient de larges zones enclavées de schistes et d'amphibolites; à l'Ouest, elles sont en contact par accident avec des séries suggariennes de gneiss, amphibolites et quartzites; les

galets des conglomérats sont des granites, schistes et amphibolites issus du Pharusien sur lequel ils reposent.

En maints autres endroits du socle où cette série a été reconnue, son caractère discordant sur le Pharusien schisteux ou granitisé a été retrouvé.

A 40 km au Nord du puits de Tiririne, les grès horizontaux de l'Oued Tafesaset, rapportés aux grès inférieurs des Tassilis, d'âge au moins silurien, recouvrent les conglomérats et arkoses dont les bancs sont verticaux.

Ces observations permettent de définir une série à laquelle on peut attribuer le nom de série de Tiririne, d'après la source de Tiririne (Anahef oriental) où elle affleure.

Analyse de la série de Tiririne. — Au stade actuel des reconnaissances géologiques dans cette région, l'extension géographique de cette série est la suivante : à l'Est de l'Anahef, des bassins discontinus constitués par ces formations s'allongent sur un grand accident méridien séparant des zones suggariennes à l'Ouest et pharusiennes à l'Est; ce sillon suit sensiblement le 8°30' de longitude Est, il a été observé sur 250 km, depuis sa disparition sous les regs du Tafesaset au Nord, jusqu'à la frontière de l'Algérie et de l'Afrique occidentale française au Sud, au-delà de laquelle il semble se prolonger. Dans l'Oued Adar, au Sud de l'Anahef, un petit bassin, constitué de brèches du même type, est logé au sein de schistes pharusiens.

La composition lithologique de ces bassins consiste en conglomérats à éléments roulés dont les galets peuvent avoir des dimensions de l'ordre du mètre, en brèches à éléments anguleux, en arkoses bréchiques qui en sont le constituant essentiel et en schistes. Des séries volcaniques du type spilite sont localement importantes.

La sédimentation de la série de Tiririne, d'origine essentiellement détritique, a un caractère très local : les éléments des conglomérats et brèches proviennent du Pharusien; leur dépôt n'a pas été précédé d'un transport sur une grande distance, car leur composition reproduit celle du socle pharusien le plus proche.

Du fait de ces caractères de sédimentation, les échelles stratigraphiques n'ont que des valeurs locales à l'intérieur des bassins. L'épaisseur de la série peut atteindre plusieurs milliers de mètres.

Aucun métamorphisme n'a été décelé dans ces formations. Une épidotisation et une quartzification affectent seulement les zones d'écrasement. Quelques gros dykes de quartz les traversent.

La série de Tiririne a une tectonique de petits plis de couverture. Elle est intensément fracturée.

Age. — Structuralement et morphologiquement, la série de Tiririne fait partie du socle antécambrien dont la surface pénéplanée a été recouverte en discordance par les formations paléozoïques des Tassilis. Sa sédi-

mentation s'est opérée à un certain stade de démolition de la chaîne pharusienne érodée jusqu'aux granites.

Elle est à première vue analogue, par ses caractères lithologiques, ses caractères de sédimentation et ses caractères structuraux, aux séries nigritiennes définies par R. Karpoff (*) dans l'Adrar des Iforas et à d'autres séries du même type trouvées en maints endroits du socle antécambrien d'Afrique. Cependant les bassins ainsi constitués sont essentiellement localisés; ils se sont formés et ont évolué indépendamment les uns des autres; de ce fait, ils ne peuvent être définis que localement en l'absence de critère paléontologique.

L'histoire antécambrienne de l'Ahaggar oriental après la surrection de la chaîne suggarienne aurait été marquée par plusieurs phases de sédimentation et d'orogénèse, de plus en plus localisées et restreintes au cours de leur succession dans le temps. La série de Tiririne représenterait une phase ultime de cette évolution structurale du socle.

- (1) Comptes rendus, 239, 1954, p. 435 et C. R. somm. Soc. Géol. Fr., nº 13, p. 271.
- (2) C. R. somm. Soc. Géol. Fr., 1932, nº 7, p. 87.
- (3) Bull. Serv. Carte géol. Algérie, 1952, 2º série, nº 22.
- (4) Comptes rendus, 223, 1946, p. 428.

PRÉHISTOIRE. — Nouvelles précisions sur les gisements à « Pebble-Culture » des plages marines soulevées du Quaternaire ancien de Casablanca (Maroc). Note de M. Pierre Biberson, présentée par M. Paul Fallot.

Les « plages soulevées » atlantiques de la région de Casablanca, attribuables au Quaternaire ancien, qui s'étagent de +100 m à +14 m, viennent de livrer, ces trois dernières années, des ensembles d'industries lithiques se rapportant à la « Pebble-Culture »; on peut déceler une évolution de l'outillage sur galets précédant celle des industries de la civilisation des bifaces (Acheuléen).

Au cours d'une précédente Note, dans laquelle je rendais compte de la découverte, pour la première fois au Maroc atlantique, de traces très nettes d'industries préhistoriques anciennes ayant précédé la civilisation acheuléenne des bifaces, j'avais signalé que ces vestiges, récoltés à la base des dépôts de la transgression de + 30 m — à paralléliser sans doute avec le Tyrrhénien I de la Méditerranée — présentaient une très forte usure due au roulis marin qui permettait d'inférer que ces pièces étaient remaniées de niveaux beaucoup anciens (4).

Cette hypothèse vient de trouver sa confirmation du fait de la découverte, au cours de ces trois dernières années, de pièces comparables, mais moins oblitérées que celles précédemment décrites, gisant dans les poudingues de base des plages fossiles qui s'étagent tout au long des hauts niveaux marins régressifs du Quaternaire, descendant de + 100 m à + 14 m.

En effet, en dehors de la « Grotte des Ours » déjà citée dans ma précédente Communication, des galets aménagés se rapportant à la « Pebble-Culture » ont été récoltés dans six carrières différentes. Il s'agit des sites suivants :

- 1° La carrière Déprez; altitude + 100 m;
 - 2º La carrière Haj Salah; alt. + 80 m;
 - 3º La carrière de l'Aéroport; alt. + 75 m;
 - 4° Les carrières Tarit; alt. + 55 m;
 - 5º La carrière de Sidi Abderrahman-Ancienne exploitation; alt. + 18 m;
 - 6º La carrière de Sidi Abderrahman-Extension; alt. + 14 m.

Dans tous les cas les pièces ont été récoltées dans les poudingues de galets marins et sous les grès de plage, lumachelles et dunes consolidées.

Les trois premières plages paraissent appartenir au même cycle; les trois dernières, à un cycle immédiatement postérieur. Donc, par rapport à la « Grotte des Ours » décrite dans ma précédente Note, nous avons affaire aux dépôts régressifs de deux transgressions antérieures à celle qui a comblé la grotte (mer de 30 m), ce qui corrobore les conclusions auxquelles nous avions abouti en 1953.

Les géologues ne sont pas encore d'accord sur la place à attribuer, dans la nomenclature, à ces divers niveaux. J'ai admis, après M. Gigout notamment (2), que les hauts niveaux de + 100 m à + 70 m correspondaient au Calabrien régressif; les niveaux de + 60 m à + 14 m, au Sicilien également régressif; les bas niveaux de + 30 m, au Tyrrhénien I.

Quoiqu'il en soit, dès les plus hauts niveaux (carrière Déprez) on constate la présence de, au moins, deux séries d'industries sur galets, d'après le degré d'usure des pièces par le roulis marin. La première série ne comporte que quelques rares choppers, avec un ou deux enlèvements d'éclats, sur un seul côté, à l'extrémité d'un petit galet plat; ces formes rappellent de très près celles du Kafouen d'Afrique Orientale (³); on y trouve aussi quelques éclats sans forme définie. La seconde, moins roulée, contient essentiellement des pièces massives (batiformes de C. van Riet Lowe), avec taille abrupte des côtés, qui se rapprochent parfois du type rostrocarené. Ces mêmes instruments se retrouvent à la carrière Haj Salah et aux carrières Tarit; ils ne se rencontrent à Sidi Abderrahman, sous cette forme rudimentaire, que très roulés.

Les éclats, toujours très atypiques, se font plus nombreux à la carrière de l'Aéroport, à côté de galets tronqués et utilisés du type « Kafouen ».

Les boules polyédriques : les célèbres sphéroïdes à facettes de l'Aïn Hanech (*), n'apparaissent qu'à la carrière Tarit II et abondent à Sidi Abderrahman.

Enfin les chopping tools, ou tranchoirs oldovaiens, sont absents des hauts niveaux et ne débutent qu'à Sidi Abderrahman-Extension, avec les premières ébauches de « coups de poing » à section triédrique.

D'après ces premières données, il semble qu'on puisse dès à présent esquisser un schéma de l'évolution de la « Pebble-Culture » au Maroc atlantique; on y pressent en effet quatre stades pouvant se caractériser de la façon suivante :

- a. un stade archaïque de petits galets plats avec un ou deux enlèvements d'un seul côté, à une extrémité, stade à rapprocher du Kafouen (choppers);
 - b. un stade ancien à pièces massives rostro-carenées ou batiformes;
- c. un stade moyen à polyèdres du type sphéroïdes à facettes du Villafranchien d'Algérie;

d. un stade final avec tranchoirs de l'Oldovaien (chopping-tools), où s'ébauchent aussi les formes de trièdres et de bifaces primitifs.

La recherche du synchronisme de ces stades, définis d'après les découvertes effectuées dans les niveaux marins, avec ceux qu'on s'efforce actuellement de déterminer par les récoltes analogues dans les formations continentales du Villafranchien d'Afrique du Nord, permettra sans doute d'apporter prochainement d'utiles précisions sur ces premières manifestations de l'activité humaine.

- (1) P. Biberson, Comptes rendus, 237, 1953, p. 1742.
- (2) M. GIGOUT et Y. GOURINARD, Essai de corrélation du Quaternaire marin entre les côtes atlantique du Maroc et méditerranéenne d'Oranie, Inqua, Rome, 1953.
- (3) C. VAN RIET LOWE, The Pleistocene Geology and Prehistory of Uganda. Part II: Prehistory, Benham and Co, Colchester (England), 1952.
 - (*) C. Arambourg, Comptes rendus, 229, 1949, p. 66.

SÉISMOLOGIE. — Sur les microséismes produits par certains fronts froids à Alger.

Note de M. Jean Lacaze, présentée par M. Charles Maurain.

Un front froid, caractérisé au sol, situé dans le Canal de Sicile, provoque des coïncidences en périodes sur V et EW; l'existence d'ondes de Rayleigh pures n'est cependant pas sûre. Celle d'ondes de Love, résultant d'une modification locale des ondes de Rayleigh, peut être retenue lorsque le front intéresse des régions bien définies.

Les deux Mainka, antérieurement à l'Observatoire de La Bouzaréa, ont été provisoirement réinstallés à Alger-Université, et ont fourni, après transformation par J.-J. Castet, des enregistrements photographiques réguliers à partir du 11 octobre 1954. J'ai étudié ces enregistrements jusqu'au 20 mai 1955, en les comparant à ceux du vertical moyenne période Coulomb-Grenet (V) qui fonctionne à Alger depuis 1951.

Si l'EW a donné toute satisfaction, les indications du NS sont souvent douteuses, mais je n'ai tenu compte que de celles qui sont sûres. Je me suis d'ailleurs contenté de mesurer les périodes, suivant une méthode déjà éprouvée, et non les amplitudes, pour les heures suivant 6 h et 18 h G. M. T.

Les coïncidences en périodes se produisent régulièrement sur V et EW lorsque les microséismes à Alger sont imputables à un front froid au sol, « caractérisé » par un gradient isallobarique net, situé dans la région du Canal de Sicile, sans pour autant que l'on puisse soutenir qu'il existe des ondes de Rayleigh pures; il est en effet très rare qu'il y ait simultanéité, même approximative, d'un maximum d'amplitude de la composante verticale et d'un maximum de la composante horizontale; le déphasage d'un de ces maxima par rapport à l'autre est continuellement variable et peut atteindre la demi-période.

Lorsque la source de microséismes n'est pas dans la région ci-dessus indiquée, les ondes de Rayleigh pures sont totalement inexistantes.

J'ai essayé de voir dans quelles conditions les enregistrements des horizontaux permettent d'envisager l'existence d'ondes de Love; si celles-ci résultent d'une modification locale des ondes de Rayleigh, leurs périodes sont très voisines de celles données par V ou en sont des harmoniques. Or, on constate qu'il en est bien ainsi, en admettant que les microséismes cheminent suivant des grands cercles de la sphère terrestre:

- pour le bassin W de la Méditerranée, lorsque le front froid, caractérisé au sol, auquel elles sont imputables, se trouve entre la Corse, les Baléares et la côte N du bassin, ou dans le tiers S de la Mer Tyrrhénienne;
- pour l'Océan Atlantique et ses dépendances NE, lorsque le front n'est pas séparé d'Alger par le Massif Central ou ne se trouve pas au voisinage immédiat de l'arc Alger-point A (frégate météorologique au SW de l'Islande).

Mais les cheminements des microséismes sont peut-être loin d'être des grands cercles terrestres. De plus, il faut tenir compte du fait qu'Alger est bâtie sur un horst dont l'extension et la profondeur en mer, de même que les valeurs des pentes des flancs regardant la mer, sont pratiquement inconnues.

SÉISMOLOGIE. — Évaluation de la période d'oscillation d'une sphère élastique hétérogène, par application du principe de Rayleigh; (vibrations propres de rotation). Note de M^{me} Nelly Jobert, présentée par M. Charles Maurain.

Le principe de Rayleigh pour la détermination rapide de la période de vibration d'un système, pour un mode fondamental ou un harmonique de rang peu élevé, a déjà été appliqué en Séismologie (¹), (²). Son utilisation permet le calcul approché de la période des oscillations de rotation [1^{1ère} classe selon H. Lamb (³)] pour un modèle de sphère hétérogène quelconque : on prend pour solution d'essai la solution de l'équation différentielle du mouvement qui correspond à une sphère homogène ayant les propriétés physiques

moyennes de la sphère considérée. Nous nous bornerons au mode n = 2, qui a la période la plus grande. On sait que l'erreur sur le résultat est alors la plus faible.

Afin de nous en assurer, nous avons d'abord fait le calcul dans les trois cas suivants :

- I. Coque homogène de rayon a, entourant un noyau liquide de rayon 0,5469.a. La vitesse des ondes S dans la coque est $V_s = (\mu/\rho)^{1/2} = 6.5 \text{ km/s}(^4)$,
- II. Sphère hétérogène où la densité ρ et la rigidité μ varient avec le rayon r suivant les lois :

$$\begin{split} \rho &= \rho_0 \frac{\alpha}{r}, & \rho_0 &= 3 \text{ g/cm}^3; \\ \mu &= \mu_0 \left(\frac{\alpha}{r}\right)^{\frac{2}{4}}, & \mu_0 &= 0.6. \text{ to}^{12} \text{ dynes/cm}^2; \\ & \left(\frac{\mu_0}{\rho_0}\right)^{\frac{1}{2}} &= V_S(\alpha) = 4.47 \text{ km/s}. \end{split}$$

III. Coque hétérogène, entourant un noyau liquide de rayon 0,5469.a et

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{a}{r}\right)^{1,32}, \qquad \mu = \mu_0 \left(\frac{a}{r}\right)^{2,54}, \qquad \left(\frac{\mu_0}{\rho_0}\right)^{\frac{1}{2}} = V_S(a) = 5 \text{ km/s}.$$

Le calcul exact de la période a été fait (4), pour le cas I. Dans les cas II et III on peut intégrer l'équation différentielle du mouvement et calculer la période en utilisant les conditions aux limites. Le tableau suivant permet de comparer les résultats du calcul approché et du calcul exact

	Calcul exact.	Calcul approché.	Erreur relative.
Solution d'essai	$\begin{cases} ka = \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \frac{2\pi a}{T} = 2.5 \\ T = 39.3 \text{ mn} \end{cases}$	<u>-</u>	_
I	$\begin{cases} ka = 2,415 \\ T = 42,5 \text{ mn} \end{cases}$	$ \} ka = 2,422 $	o,35 %
II	$\begin{cases} ka = 3,43 \\ T = 43,3 \text{ mn} \end{cases}$	$\begin{cases} ka = 3,62 \end{cases}$	6 %
ш	$\begin{cases} ka = 2,89 \\ T = 46,2 \text{ mn} \end{cases}$	$\ \ , k\alpha = 2,93$	1,3 %

L'erreur commise lors de l'application du principe de Rayleigh est de l'ordre de grandeur du carré des différences entre les amplitudes de la solution exacte et de la solution d'essai. Dans le cas II il y a une différence importante entre les deux amplitudes au centre (l'amplitude de la solution d'essai est d'ordre r, celle de la vraie solution est d'orde $r^{1,08}$). Ceci explique l'erreur plus grande. Dans tous les cas, la période approchée est trop faible.

On a alors utilisé les données de K. Bullen (5) pour les variations de p et \(\mu\)

dans la Terre. L'application du principe de Rayleigh nécessite deux intégrations qui ont été faites graphiquement. On obtient finalement pour période : T = 43,54 mn.

Si l'on admet que le résultat trouvé est de 1 % trop faible, comme dans le cas III, la période des oscillations de la sphère considérée est alors: T = 44 mn. Bien que supérieure de quelques minutes à celle d'une sphère homogène, cette période est plus faible que la période de 57 mn des grandes oscillations consécutives au séisme du Kamtchatka du 4 novembre 1952, enregistrées par l'extensomètre de H. Benioff (6). On peut donc se demander si celles-ci représentent vraiment les oscillations d'une Terre parfaitement élastique.

- (1) H. Jeffreys, M. N. R. A. S., Geoph. Suppl., 3, 1936, p. 253.
- (2) G. et N. Jobert, Ann. Géoph., 9, 1953, p. 250, 345.
- (3) A. E. H. LOVE, A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, New-York, 1944, p. 284.
 - (4) T. MATUMOTO et Y. SATO, B. E. R. I., 32, 1954, p. 247.
 - (*) An Introduction to the Theory of Seismology, p. 218.
- (°) H. Benioff, B. Gutenberg et C. F. Richter, *Trans. Amer. Geoph. Union*, 35, n° 6, part I, p. 984.

HISTOLOGIE. — Action d'un libérateur d'histamine, dérivé de la p-méthoxy-phénéthyl méthylamine, sur le système lymphatique, chez le Rat. Note de Mue Lucie Arvy, présentée par M. Louis Fage.

Sous l'effet de ce dérivé les vaisseaux lymphatiques subissent une dilatation importante et les labrocytes sont rapidement drainés vers les ganglions : dès la 100 minute qui suit l'injection du libérateur d'histamine le sinus périphérique cortical contient de nombreux labrocytes, Le ganglion lymphatique est un centre de lyse pour les labrocytes, à l'exclusion de la rate ou du poumon.

Certains faits sont actuellement bien établis.

1° Les pharmacodynamistes ont montré que toute arrivée brusque d'histamine dans l'organisme provoque une accélération de la circulation lymphatique, qu'il s'agisse de canal thoracique, de lymphatiques des membres ou des lymphatiques cervicaux (¹), (²), (³), (⁴).

2° Le choc peptonique, qui s'accompagne d'une libération d'histamine par les tissus (5), (6), (7), (8), provoque une accélération de la circulation lymphatique (9); de même, un alcaloïde, la sinoménine d'Ishiwari (10), connu pour être un libérateur d'histamine (11) est également un lymphagogue (12).

3° Sous l'influence d'un produit de condensation de la p-méthoxyphénéthyl méthylamine et de l'aldéhyde formique, vendu dans le commerce sous le nom de 48/80, les tissus perdent rapidement leur histamine (Feldberg et Talesnik, 1953) et leurs labrocytes [Mota et coll., 1953; Fawcett, 1954; Riley et West, 1955 (13)]. Une action lymphagogue du 48/80 semblait donc probable et il m'a paru opportun de rechercher des modifications éventuelles des ganglions lymphatiques, des plaques de Peyer et du thymus, sous l'effet de ce libérateur d'histamine.

Les recherches ont porté sur des lots de rats pubères des deux sexes, de 135 à 190 g. Le 48/80 a été injecté par voie intrapéritonéale. Certains lots de rats ont reçu une dose donnée de 48/80 et ont été sacrifiés à des moments variés, d'autres ont reçu des doses différentes et ont été sacrifiés après le même délai d'action du 48/80. Les examens ont été faits depuis 10 mn jusqu'à 68 h après l'injection.

Les doses de 125 à 500 µg provoquent le choc classique, avec œdème, rougeur et prurit. L'étude histologique et hématologique, faite en fonction du temps, révèle des perturbations tissulaires profondes.

Dès la 10° minute qui suit l'injection de 48/80, outre les ruptures véritablement explosives des labrocytes, avec éparpillement des labrogranules dans le tissu conjonctif avoisinant, il existe une dilatation énorme des capillaires, des veines et des vaisseaux lymphatiques; les artères apparaissent le plus souvent contractées, avec une intima profondément plissée et une lumière pauvre en sang.

L'injection de 250 à 500 µg de 48/80 provoque une surcharge de certains ganglions lymphatiques en labrocytes altérés, et cela à l'exclusion de tous les autres organes examinés (rein, intestin, rate, pancréas, poumon ou plèvre, thymus et paquet vasculonerveux du cou). Il n'est pas rare de trouver des labrocytes dans la lumière des vaisseaux lymphatiques, ils affluent vers le sinus périphérique cortical et encombrent, de proche en proche, tous les sinus; dès la 30° minute qui suit l'injection, le ganglion qui apparaît augmenté de volume et brunâtre, à la dissection, a des sinus dilatés et gorgés d'un mélange de labrocytes altérés et de macrophages ayant phagocyté des labrogranules; 4 h après l'injection de 500 µg de 48/80, la dilatation sinusienne persiste et les labrocytes ont subi une lyse prononcée, leurs labrogranules, amenuisés, ont perdu leur métachromasie, leurs noyaux sont devenus chromophobes; les restes labrocytaires sont mêlés à de nombreux ocrocytes.

L'injection de 125 µg de 48/80 est suivie des mêmes perturbations ganglionnaires mais elles sont moins massives; après une phase d'enrichissement ganglionnaire en labrocytes plus ou moins altérés, le tissu lymphoïde, réticulum et lymphoblastes, s'hyperplasie — les centres clairs germinatifs de Flemming apparaissent riches en mitoses après réaction de Feulgen-Rossenbeck — la lumière des sinus est réduite jusqu'à n'être qu'une fente, où sont emprisonnés des labrocytes en voie de lyse.

Les plaques de Peyer participent à la suractivité du tissu lymphoïde, mais ne s'enrichissent, à aucun moment, en débris labrocytaires, non plus

que la rate, cependant cette dernière se surcharge en fer; la surcharge est maximale 1 h après l'injection de 48/80; vers la 68° heure qui suit l'injection la teneur de la rate en fer est sensiblement normale.

L'étude du sang, faite en fonction du temps, ne révèle aucun passage de labrocytes. Le 48/80 provoque une leucopénie avec lymphocytomonocytose. La coagulabilité sanguine semble augmentée dans un premier temps, puis diminuée. La moelle osseuse s'enrichit en labrocytes et en mégacaryocytes; la labrocytose médullaire est maximale aux environs de la 19º heure qui suit l'injection de 48/80, quand la dose est de 500 µg.

Discussion. — Le 48/80 ne lèse pas exclusivement les labrocytes, il est également hémolytique, puisque sous son action la rate et les ganglions se surchargent en fer.

Outre la macrophagie in situ des labrocytes et l'élimination possible des labrocytes à travers les épithelia, le 48/80 révèle qu'un transfert important de labrocytes se fait du tissu conjonctif, par la lymphe, au ganglion lymphatique, de sorte que le ganglion apparaît comme un centre de lyse des labrocytes au terme de leur évolution et l'équivalent, pour les labrocytes, de ce qu'est la rate pour les hématies. Le poumon ne semble pas impliqué dans la labrocytolyse, contrairement à l'hypothèse de Kluth (14).

Le sinus cortical périphérique semble bien n'être qu'une voie de passage, les sinus intermédiaires du ganglion lymphatique étant les centres métaboliques, comme l'admet Kessler (15), puisque les labrocytes ne font que passer dans le sinus marginal et qu'ils stagnent longtemps dans les sinus intermédiaires.

L'affinité particulière des labrocytes pour la lymphe et les ganglions lymphatiques, révélée par le 48/80 est peut-être à rapprocher de la forte teneur en histamine et en histaminase de ces formations [Kahlson et Dale (46)]. A ce propos un dosage de l'héparine et de l'histamine dans les ganglions lymphatiques après administration de 48/80 est très désirable.

Conclusion. — Après traitement par un produit de condensation de la p-méthoxyphénéthyl méthylamine avec l'aldéhyde formique, le Rat présente une dilatation veineuse, capillaire et lymphatique considérable; les labrocytes quittent le tissu conjonctif et sont électivement drainés vers les ganglions lymphatiques où ils sont lysés.

- (1) H. H. Dale et P. P. Laidlaw, J. Physiol., 43, 1911, p. 182.
- (2) F. W. HAYNES, Amer. J. Physiol., 101, 1932, p. 612.
- (3) H. Yamasari, Folia pharm. jap., 27, 1939, p. 35.
- (4) J. D. Mc Carrel et C. K. Drinker, Amer. J. Physiol., 133, 1941, p. 64.
- (5) W. Feldberg et. W. J. O'CONNOR, J. Physiol., 90, 1937, p. 228.
- (6) J. Tinel, G. Ungar et J. L. Parrot, C. R. Soc. Biol., 129, 1938, p. 267.
- (7) C. A. Dragstedt, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 46, 1941, p. 576.
- (8) M. CHAMBON et M. T. LAVAUD, C. R. Soc. Biol., 137, 1943, p. 471.

- (9) M. CALVARY, Münch. med. Wochen., 13, 1911, p. 670.
- (10) Chugai-Iji-Shimpo, no 991, 1921, p. 767.
- (11) H. MAYEDA, Jap. J. Pharm., 3, 1953, p. 62.
- (12) K. Kobayashi, Folia pharm. jap., 35, 1942, p. 119.
- (13) Bibliographie dans L. Arvy, Rev. Hématol., 10, 1955, p. 55-94 et Année biol., 32, 1956, p. 169-202.
 - (14) Zbl. allg. Path. path. Anat., 87, 1951, p. 139.
 - (15) Zbl. allg. Path. path. Anat., 93, 1955, p. 139.
 - (16) In discussions, Histamine, Churchill, édit., Londres, 1956.

HÉMATOLOGIE. — Granules ferrugineux observés au microscope électronique dans les cellules de la moelle osseuse et dans les sidérocytes. Note de M. Marcel Bessis et M^{me} Janine Breton-Gorius, transmise par M. Albert Policard.

Des granules de 70 Å de diamètre, soit dispersés soit rassemblés en amas, existent dans de nombreuses cellules de la série érythrocytaire. On les retrouve également dans les cellules réticulaires situées dans les îlots érythroblastiques.

En 1943, Doniach et Grüneberg (1) ont montré la présence, dans certains érythrocytes, de petites plages colorables au ferrocyanure de potassium. Ils ont appelé ces cellules des sidérocytes. Ces corps furent retrouvés dans les érythroblastes de moelle par Mc Fadzean et L. J. Davis (2) (sidéroblastes). Nos recherches à l'aide du microscope électronique permettent de préciser la structure de ces granulations.

Technique. — De petits fragments de moelle sont isolés à partir d'une côte humaine, prélevée au cours d'une intervention chirurgicale. Ils sont fixés immédiatement dans le liquide de Palade ou de Dalton, puis déshydratés et inclus dans du méthacrylate de butyle suivant les méthodes usuelles. Les coupes ont été effectuées à l'ultramicrotome Porter-Blum.

Certains érythrocytes, réticulocytes et érythroblastes présentent un ou plusieurs corpuscules très foncés qui, au fort grossissement (environ 150 000 diamètres) se montrent constitués de grains très fins. Ils mesurent en moyenne de 60 à 80 Å. Les coupes en série montrent qu'ils constituent en général une masse de 1 μ environ. Dans quelques cas, ces amas de grains sont serrés les uns contre les autres et entourés d'une zone cytoplasmique plus dense, mais ils ne semblent jamais limités par une membrane. Souvent on retrouve des grains semblables dispersés dans tout le cytoplasme de la cellule. La zone externe proche de la membrane cytoplasmique est quelquefois doublée par une couche presque continue de ces granules.

D'un autre côté, on trouve des grains tout à fait semblables groupés

ou dispersés dans les cellules réticulaires macrophages. Il est intéressant de noter que ces cellules réticulaires contenant ces granules se trouvent toujours au centre d'îlots érythroblastiques. Dans de nombreux cas,

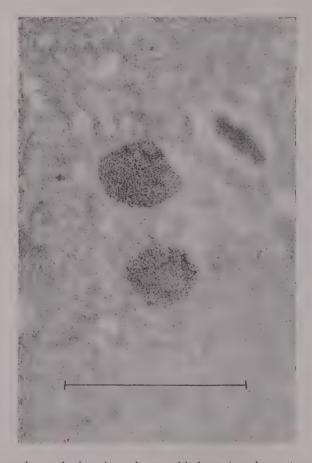


Fig. 1. — Amas de granules ferrugineux dans un réticulocyte (grossissement environ 77 000).

on voit leurs digitations, remplies de ces granules, se mouler sur les érythroblastes en voie de maturation et l'on distingue des granules de fer de part et d'autre des surfaces de séparation érythroblaste-cellules réticulaires; ceci suggère l'idée d'un passage de ces éléments d'une cellule à l'autre, sans que, pour le moment, on puisse en préciser le sens. L'analogie des granules trouvés dans les érythroblastes et ceux des macrophages est certaine.

Dans les deux types cellulaires, leur nombre augmente au cours des anémies hémolytiques, qu'elles soient provoquées expérimentalement (chez le Rat) ou qu'elles proviennent d'une atteinte pathloogique; dans



Fig. 2. — Bord (en haut) d'un érythroblaste au contact d'un macrophage détruit contenant un grand nombre de granules ferrugineux isolés (grossissement environ 70 000).

la maladie hémolytique du nouveau-né, ces corps existent en grand nombre, en particulier dans les réticulocytes.

- (1) H. Grüneberg, Nature, London, 148, 1941, p. 114.
- (2) J. Med. N. S., 18, 1949, p. 57.

ZOOLOGIE. — Localisation d'un organe olfactif non encore décrit chez les Aranéides. Note de M. Roland Legendre, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Aucun organe de perception des odeurs n'est connu avec certitude chez les Aranéides et même pendant fort longtemps ces animaux ont passé pour totalement dépourvus d'odorat (¹). Par la suite, divers organes se sont vus tour à tour assigner un rôle olfactif : organes lyriformes (²), organes tarsaux (³); si les premiers ont été longtemps considérés comme olfactifs, les expériences décisives de W. S. Bristowe et G. H. Locket (¹) ont démontré la non intervention des seconds dans la perception des odeurs. J. W. S. Pringle (⁵) vient de prouver d'une façon convaincante le rôle uniquement proprioccptif joué par les organes lyriformes des Aranéides, confirmant les assertions de H. Vogel (⁶) qui dès 1923 se refusait à voir dans les organes lyriformes le siège de l'odorat chez les Arachnides.

L'observation du comportement des Araignées oblige à admettre une faculté de perception des odeurs chez ces Arthropodes. L'odorat semble jouer un rôle notamment dans la prise de nourriture et fort vraisemblablement dans la recherche des partenaires à l'époque de l'accouplement.

L'utilisation de techniques expérimentales telles que l'ablation d'organes et le vaselinage de zones cuticulaires nous ont conduit à localiser un organe olfactif inédit, situé à la jonction rostropalpaire, en pleine région péribuccale; l'examen histologique nous a pleinement confirmé la présence en cet endroit d'un organe sensoriel que nous devons de ce fait considérer comme siège de l'olfaction chez les Araignées.

Techniques expérimentales. — Nous avons repris les techniques de vase-linage et d'ablation utilisées par les auteurs antérieurs [Mac Indoo (²), B. J. Kaston (²), J. Millot (*)]. Elles consistent à obturer à l'aide de vaseline (après anesthésie) les orifices des organes lyriformes et tarsaux et de soumettre ensuite l'animal à un stimulus olfactif (baguette de verre trempée dans une substance odorante non irritante : baume de Canada, essence de girofle, terpinéol), ou alors, à détruire (après anesthésie) à l'aide d'un thermocautère des plages présomptives (ou des organes tels que le rostre et les lames maxillaires) et de soumettre ensuite l'animal aux stimuli olfactifs; il nous est souvent arrivé de combiner ces deux méthodes, c'està-dire de vaseliner l'animal après avoir effectué une cautérisation partielle.

Le matériel expérimental nous a été fourni par des Araignées adultes de l'espèce *Tegenaria atrica* C. L. Koch. Les conclusions que nous pouvons tirer de nos expériences sont les suivantes :

- Les organes tarsaux n'interviennent nullement dans la perception des odeurs (ablation des tarses, vaselinage;)
- Les organes lyriformes ne peuvent être considérés comme des organes olfactifs; un enrobage total de l'animal expérimenté dans la vaseline ne supprime pas les réactions de celui-ci aux stimuli olfactifs;
- La région antérieure du corps (région céphalique) réagit plus rapidement que la région postérieure;
- Si, malgré un vaselinage complet, on laisse libre la jonction rostropalpaire, les réponses aux stimuli olfactifs (position de défense de l'animal, fuite) restent normales.

Ces expériences nous ont conduit à admettre la présence d'un organe olfacto-récepteur dans la région rostropalpaire, confirmée d'ailleurs par des recherches histologiques.

Description anatomique. — Trouvé initialement chez la Tégénaire, cet organe se rencontre chez les représentants des différentes familles d'Araignées Labidognathes que nous avons pu étudier (Agelenidæ, Pisauridæ, Lycosidæ, Salticidæ, Araneidæ, Argiopidæ, Pholcidæ, Thomisidæ, Clubionidæ, Dictynidæ, Amaurobiidæ, Sicaridæ).

Situé à l'articulation du rostre et des pédipalpes, au voisinage immédiat de l'orifice buccal, l'organe olfactif est formé par de grands éléments cellulaires allongés, en prolongation avec l'hypoderme banal, dont ils dérivent vraisemblablement; il ne descend jamais plus bas que la base du rostre. De fines ramifications nerveuses entourent la base des cellules.

Deux types d'éléments cellulaires composent cet organe :

— Des cellules sensorielles, de grande taille (100 à 125 \mu), dont la partie supérieure se prolonge à l'intérieur d'un canal chitineux très fin traversant la cuticule; cette prolongation cellulaire affleure en surface et n'est recouverte par aucune sorte de membrane. Après dissection, l'examen au binoculaire permet d'observer à l'aisselle de l'articulation rostropalpaire de nombreux pores correspondants aux débouchés de ces canaux cuticulaires. Le noyau est de grande taille, nucléolé; le cytoplasme, dense et fortement chromophile renferme dans sa partie supérieure un canalicule axial apparemment rempli de substances plus colorables, analogue à la formation décrite par J. Millot (*) dans les cellules gustatives des Aranéides. La partie inférieure du cytoplasme émet des fibrilles qui se réunissent en un nerf olfactif se rendant au ganglion des pédipalpes.

— Des cellules de soutien, de petite taille, certainement d'origine hypodermique et qui viennent se loger entre les cellules sensorielles.

Variation sexuelle. — L'épaisseur de cet épithélium olfactif n'est pas identique dans les deux sexes. C'est ainsi qu'il présente une épaisseur un peu plus grande chez les mâles que chez les femelles; les cellules sensorielles y sont aussi plus nombreuses et il semble bien que les mâles disposent d'un appareil olfactif plus développé que celui des femelles. Nous soulignons ici cette différence car elle est à l'inverse de celle que nous avons signalée pour l'organe pariétal des Aranéides (°): pour celui-ci en effet, ce sont les femelles qui présentent le plus fort développement; nous avions alors émis l'hypothèse que cet organe produisait vraisemblablement des substances odoriférantes.

La position de l'organe olfactif peut paraître bizarre : on est en effet en droit de se demander si les stimuli peuvent atteindre la région de l'articulation rostropalpaire. L'observation sur le vivant montre que les Araignées ont toujours les chélicères écartées de la zone péribuccale, permettant ainsi une mise en contact de l'articulation rostropalpaire avec l'air ambiant; soumise à un stimulus olfactif, on voit l'Araignée remuer ses chélicères en un mouvement caractéristique dont le rôle est évident : éventer la région péribuccale et permettre ainsi l'arrivée des odeurs jusqu'à l'organe récepteur. Nous avons eu l'occasion d'observer à maintes reprises dans la nature le même comportement (vibration des chélicères) chez des mâles d'Araneus diadematus Cl. s'approchant des femelles pour l'accouplement; il ne subsiste aucun doute pour nous : ce sont des stimuli olfactifs

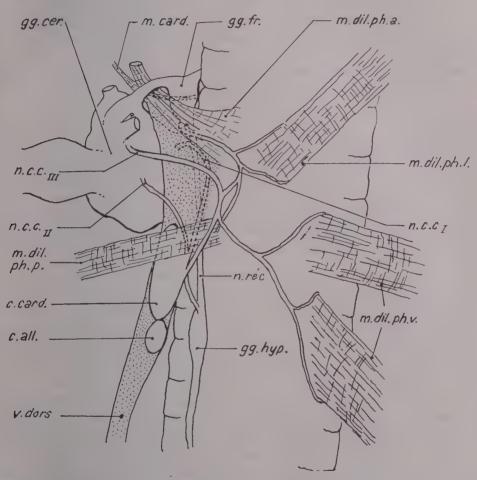
qui facilitent le rapprochement des sexes chez les Araignées. L'organe émetteur de ces stimuli est l'organe pariétal, nous signalons maintenant l'organe récepteur.

- (1) W. A. NAGEL, Zoologica, 18, 1894.
- (2) N. G. MAC INDOO, Pr. Acad. nat. Sci. Philad., 63, 1911.
- (3) H. Blumenthal, Zeitsch. f. Morph. u. Oekol. d. Tiere, 29, 1935.
- (4) Proc. Zool. Soc. London, 22, 1926.
- (5) J. Exp. Biology, 32, 1955.
- (6) Jena Zeitschr. Naturw., 59, 1923.
- (7) J. Morphology, 58, 1935.
- (*) Bull. Soc. Zool. France, 61, 1936.
- (9) R. LEGENDRE, Ann. Univ. sar., 4, 1955.

BIOLOGIE. — Mise en évidence, chez les Phasmides, d'une troisième paire de Nervi corporis cardiaci, voie possible de cheminement de la substance chromactive tritocérébrale vers les corpora cardiaca. Note de M^{me} Marie Dupont-Raabe, présentée par M. Louis Fage.

L'étude anatomique de la destinée des différents nerfs cérébraux des Phasmides m'a permis de constater, chez ces Insectes, le fait curieux de l'existence d'une troisième paire de Nervi corporis cardiaci qui a échappé à l'observation des différents auteurs à l'exception de Nyst (1) qui mentionne brièvement la présence, chez Carausius morosus, d'un groupe de trois nerfs issus de la face ventrale du cerveau, se rendant aux annexes cardiaques et dont les points d'origine forment un triangle sous chaque lobe du cerveau. Les nerfs annexes internes et intermédiaires de Nyst correspondent aux Nervi corporis cardiaci I et II issus respectivement de la partie antéromédiane du protocérébron et des lobes protocérébraux latéraux; son nerf annexe externe correspond à la troisième paire de Nervi corporis cardiaci d'origine tritocérébrale que l'on pourrait désigner sous le nom de Nervi corporis cardiaci III. Les trois paires de nerfs atteignent les corpora cardiaca sensiblement au même point; les Nervi corporis cardiaci I cheminent dans la lumière du vaisseau dorsal; les Nervi corporis cardiaci II et III ont un trajet entièrement extra-aortique, les premiers passant en avant des dilatateurs pharyngiens postérieurs, les seconds en arrière de ceux-ci; leur trajet est plus long et plus complexe que celui des Nervi corporis cardiaci I et II, car ils décrivent une large boucle latérale. Leur émergence se situe au voisinage immédiat du collier péri-œsophagien, en arrière de celui-ci; ils peuvent donc correspondre par leur position au nerf latéral tritocérébral décrit chez certaines espèces. Des rameaux latéraux issus des Nervi corporis cardiaci III innervent les muscles pharyngiens, latéraux, dorsaux et ventraux; le premier de ces rameaux nerveux

se continue vers l'avant, traverse les muscles pharyngiens antérieurs et la paroi latérale de l'aorte qui leur est adjacente, et atteint le nerf récurrent immédiatement en arrière du ganglion frontal; les fibres qui assurent l'innervation de la musculature pharyngienne peuvent donc provenir du ganglion frontal comme du tritocérébron.



Innervation des corpora cardiaca. c. all.: corpora allata; c. card.: corpora cardiaca; gg. cer.: ganglions cérébroïdes; gg. fr.: ganglion frontal; gg. hyp.: ganglion hypocérébral; m. card.: muscle cardiaque; m. dil. ph. a., l., p., v.: muscles dilatateurs pharyngiens antérieurs, latéraux, postérieurs, ventraux; n. c. c. I, II, III: Nervi corporis cardiaci I, II, III; n. réc.: nerf récurrent; v. dors.: vaisseau dorsal.

La présence d'une troisième paire de *Nervi corporis cardiaci* d'origine tritocérébrale ne peut être mise en doute chez les Phasmides, notamment après une coloration vitale au bleu de méthylène qui permet de suivre le trajet d'un certain nombre de fibres du tritocérébron jusqu'aux *corpora*

cardiaca. Le caractère primitif de ces Insectes doit, peut-être, être invoqué pour justifier la présence de dispositifs anatomiques particuliers; cependant il est permis de supposer également que ces nerfs existent chez d'autres espèces, mais ont échappé à l'observation en raison de leur finesse et surtout de leur position. La présence d'un nerf latéral issu des corpora cardiaca a été relatée chez des espèces variées; sa destinée précise est inconnue et il n'est pas impossible que, dans certains cas, tout au moins, il puisse avoir une origine tritocérébrale (²). Signalons par ailleurs que Pflugfelder (³) a décrit chez les Cicadidæ l'existence de trois racines au nerf unique des corpora cardiaca, l'une d'entre elles provenant du tricocérébron, observation confirmée par Pesson (4) chez les Coccides.

L'innervation tritocérébrale des corpora cardiaca présente un intérêt particulier si on l'envisage dans le cadre des recherches relatives aux substances chromactives des Phasmides (5). Ces Insectes possèdent en effet dans le système nerveux central et en particulier dans le cerveau d'une part, dans les corpora cardiaca d'autre part, deux substances chromactives dont le test vis-à-vis des pigments de l'Insecte et vis-à-vis des chromatophores de différentes espèces de Crustacés, dans des extraits bruts et après séparation par électrophorèse (5), a montré qu'elles diffèrent qualitativement mais présentent une certaine parenté.

La substance du système nerveux central seule est impliquée dans la commande du changement de coloration nycthéméral des animaux; elle induit l'apparition de la livrée crépusculaire. La substance des corpora cardiaca dont la présence n'est pa's nécessaire à la réalisation de la variation périodique, provoque un assombrissement ménagé mais non maximum comme la substance cérébrale; son rôle peut être de permettre à l'animal le maintien d'une livrée intermédiaire, mais il est possible également qu'elle ait une signification physiologique différente et n'agisse qu'accessoirement sur les mouvements pigmentaires.

L'existence d'une parenté entre deux substances présentes, l'une dans le cerveau, l'autre dans les corpora cardiaca, avait incité tout d'abord à formuler l'hypothèse de l'origine de la seconde à partir de la première; cependant la localisation ultérieure de la sécrétion de la substance chromactive à la région tritocérébrale du cerveau (6) et non aux régions protocérébrales d'origine des Nervi corporis cardiaci I et II (pars intercerebralis et cellules neurosécrétrices des lobes protocérébraux) rendait difficile de concevoir la possibilité d'un cheminement, du cerveau vers les corpora cardiaca. La mise en évidence des Nervi corporis cardiaci III, reliant le tritocérébron à ces derniers organes permet de reconsidérer la question puisqu'une connection anatomique existe entre les corpora cardiaca et la région chromactive du cerveau, le tritocérébron. On peut proposer, tout au moins à titre d'hypothèse, le schéma suivant : élaboration d'une substance chromactive C dans le tritocérébron, cheminement le long des Nervi

corporis cardiaci III, accumulation et transformation en une substance chromactive A au niveau des corpora cardiaca.

- (1) Ann. Soc. Roy. Zool. Belg., 83, nº 2, 1942, p. 150-164.
- (2) Des recherches en cours semblent confirmer cette hypothèse dans le cas de la Blatte, Periplaneta americana.
 - (3) Zoologica, 34, 1937, 93, p. 1-102.
 - (*) Bull. Soc. Zool. Fr., 67, 1942, p. 56-58.
- (5) Comptes rendus, 232, 1951, p. 886; Arch. Zool. exp. gén., 89, n° 3, 1952, p. 102-112; Pubb. Staz. Zool. Napoli, 24, 1953, p. 3.
- (5) B. CARLISLE, M. DUPONT-RAABE, F. KNOWLES, Comptes rendus, 240, 1955, p. 665; J. Mar. Biol. Ass. U. K., 34, 1955, p. 611-635.
 - (6) M. DUPONT-RAABE, Comptes rendus, 238, 1954, p. 950.

BIOLOGIE. — Recherches sur les Fourmis parasites. Le parasitisme social double.

Note de M. Georges Le Masne, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On ne connaît jusqu'ici chez les Fourmis du genre Plagiolepis que deux espèces qui pratiquent le parasitisme social : Plagiolepis xene Stärcke (¹) et Plagiolepis grassei Le Masne (²). La première est dépourvue d'ouvrières; la seconde en possède, en petit nombre. Les deux espèces coexistent dans la région côtière des Pyrénées-Orientales. Elles ont le même hôte, Plagiolepis pygmæa Latr. Toutes deux se comportent en parasite obligatoire et dépendent entièrement de leur hôte, en particulier pour l'alimentation des adultes et l'élevage du couvain. Dans les deux cas, les reines pygmæa subsistent à côté des femelles parasites (mais la structure souvent diffuse du nid ne permet pas toujours de les capturer).

Les sociétés de *Plagiolepis pygmæa* parasitées n'hébergent le plus souvent qu'une seule des deux espèces parasites, avec laquelle elles forment des sociétés mixtes de type classique, à deux espèces partenaires (*pygmæa-xene* ou bien *pygmæa-grassei*). Mais j'ai trouvé également, à deux reprises, au début d'avril 1956, les deux espèces de *Plagiolepis* parasites *ensemble*, dans un même nid de *Pl.-pygmæa*.

La composition de ces sociétés complexes était la suivante. Première société: 10 femelles xene, 3 femelles grassei, 14 ouvrières grassei, environ 250 ouvrières pygmæa. Deuxième société: 4 femelles xene, 3 femelles grassei, aucune ouvrière de cette espèce, 47 ouvrières pygmæa. En outre, divers Acariens myrmécophiles. Dans les deux cas, les femelles pygmæa manquent, vraisemblablement par suite des conditions de capture (rien, jusqu'ici, ne permet de supposer que la double infestation parasitaire entraîne la disparition de la reine-hôte). Aucune des deux sociétés ne contenait de couvain lors de sa capture (mais le couvain manquait, à la

même époque, dans nombre de nids de *Pl. pygmæa*, parasités ou non, et dans ceux de beaucoup d'autres Fourmis, — par suite, très certainement, des grands froids de février 1956). Du couvain est apparu peu de temps après.

Ces sociétés pygmæa-xene-grassei diffèrent, on le voit, des sociétés mixtes avec parasitisme social simple, de type classique, qui ne réunissent que deux espèces différentes de Fourmis. Ici la société comporte trois espèces partenaires, avec parasitisme social double. Je ne connais pas d'autre cas d'une société de Fourmis hébergeant simultanément, en association étroite, deux espèces de Fourmis parasites différentes. Il s'agit d'un type nouveau de société, de structure notablement plus complexe que les sociétés mixtes naturelles décrites jusqu'ici.

Il faut souligner et préciser le caractère original de ce type de société. Sans doute, on connaît déjà chez les Fourmis quelques cas de sociétés mixtes triples, mais leur structure est toute différente.

1° Une société de Formica sanguinea peut réunir des « esclaves » appartenant à deux, voire trois espèces de Formica, qui nourrissent — au moins en partie — les sanguinea, ainsi que leur couvain; à l'inverse, dans la société triple décrite ici les Pl. pygmæa nourrissent des parasites de deux espèces différentes. D'autre part, les « Serviformica » réunies dans le même nid de sanguinea n'y sont représentées que par des ouvrières et des cocons; tandis que les deux Plagiolepis parasites montrent dans le nid triple leurs diverses castes, et leur couvain.

2° On peut trouver dans un même nid d'Harpagoxenus sublævis des ouvrières de Leptothorax acervorum et de Leptothorax muscorum (²). Le déterminisme de ce phénomène est sans doute le même que dans le cas des Formica sanguinea, ainsi que la structure de la société triple, — qui diffère, par conséquent, de celle des Plagiolepis.

3° Gösswald (°) a découvert une société mixte qui unissait la Fourm parasite Epimyrma gösswaldi Men. et ses deux hôtes possibles, Leptothorax unifasciatus et Lept. nigriceps, représentées seulement par des ouvrières et des nymphes. Gösswald voit là non pas la conséquence d'un rapt de nymphes, mais un mélange de sociétés très voisines, provoqué par la reine d'Epimyrma, qui les aurait attaqués l'une après l'autre.

Dans ce dernier cas, comme dans les précédents, il s'agit d'une espèce de Fourmis parasites (ou esclavagistes) cohabitant avec des ouvrières et des nymphes de deux espèces hôtes (ou esclaves) qui servent de « nourrices », d' « auxiliaires ». A l'inverse, la société triple de Plagiolepis réunit une espèce hôte, nourricière, et deux espèces parasites, représentées par leurs diverses castes et leur couvain. Ce dernier type de société est tout à fait original.

Quelles sont les conditions nécessaires à l'apparition du parasitisme social double ? Avons-nous quelque chance de découvrir d'autres cas analogues ? Il est possible de distinguer trois conditions indispensables, — les deux premières tout à fait évidentes, mais rarement réalisées.

A. Il faut que les deux espèces parasites se fassent héberger normalement par le même hôte. On connaît de tels cas (ainsi *Epimyrma kraussei* Em. et *Epim. vandeli* Sants. chez *Leptothorax recedens* Nyl.), mais ils sont rares et ne satisfont pas, en général, aux deux conditions suivantes.

B. Il faut que les deux espèces parasites habitent la même région et acceptent des conditions écologiques identiques. C'est le cas pour les deux *Plagiolepis* parasites, mais non point, par exemple, pour les deux *Epimyrma* mentionnées ci-dessus, dont la répartition diffère (5).

C. Il faut enfin, pour qu'une telle société triple soit durable, que les Fourmis parasites, et en particulier les femelles, soient dépourvues de tout comportement combatif, de toute activité hostile à l'égard de Fourmis d'autres espèces. Il en va ainsi pour Plagiolepis xene, qui se fait adopter par Pl. pygmæa sans combattre le moindrement, même lorsque les ouvrières pygmæa l'attaquent de façon sévère (6)— et sans doute aussi pour Pl. grassei, chez qui de longues observations et les quelques expériences entreprises n'ont mis en évidence aucune activité hostile à l'égard des autres individus. Il n'en serait pas de même, par exemple, pour des Epimyrma: l'infestation de la société hôte par la femelle d'Epimyrma s'accompagne du massacre de nombreuses ouvrières Leptothorax, puis de la reine Leptothorax; même dans des sociétés plus âgées ce comportement agressif peut réapparaître de temps en temps (5). Je ne pense pas qu'il puisse exister de société durable comprenant des femelles Epimyrma d'espèces différentes.

On voit donc que les conditions nécessaires à l'apparition et au maintien du parasitisme social double sont très strictes, et sans aucun doute très rarement réalisées.

Une publication ultérieure (⁷) analysera les relations entre les individus d'espèces différentes au sein des sociétés triples de *Plagiolepis*, et tentera de préciser leur mode de formation.

Associant deux espèces de Fourmis distinctes en une société unique, le parasitisme social réalise une forme de vie sociale originale, mettant en jeu des relations inter-individuelles de grande complexité (*). Le parasitisme social double, qui unit deux espèces parasites et une espèce hôte, réalise un type de société différent, plus complexe encore.

⁽¹⁾ Cf. Kutter et Stumper, Comptes rendus, 234, 1952, p. 1482; Kutter, Mitt. schweiz. ent. Ges., 25, 1952, p. 57-72 et Le Masne, Bull. Soc. ent. Fr., 1956.

⁽²⁾ Cf. LE MASNE, loc. cit., et Comptes rendus, 243, 1956, p. 673.

- (3) Cf. Adlerz, Bih. Svensk. Vet. Akad. Handl., 21, 1896, p. 1-76.
- (*) Z. wiss. Zool., 136, 1930, p. 464-484; Ibid., 144, 1933, p. 262-288.
- (5) LE MASNE, Bull. Soc. Ent. Fr., 1956.
- (6) Cf. Kutter, loc. cit., j'ai vérifié ce fait à maintes reprises.
- (7) C. R. 10° Congr. intern. Entom. (Montréal, 1956).
- (8) Cf. Le Masne, Coll. intern. du C. N. R. S., 24, 1952, p. 19-70.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Sur un procédé chimique de restauration du pouvoir de régénération chez un Batracien anoure, Alytes obstetricans. Note de M. Maurice Lecamp, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Afin de provoquer la régénération des membres chez les Batraciens anoures, à un stade ontogénétique où ils n'ont plus cette possibilité, diverses méthodes, utilisant des substances chimiques, ont été employées. Elles ont pour but de créer, dans l'organe considéré, une « dédifférenciation » des tissus qui les rende aptes à régénérer. Nous présentons, ici, les résultats de l'application d'un tel procédé chez un Batracien anoure, Alytes obstetricans.

Les animaux sont traités à un stade larvaire correspondant à la limite du pouvoir de régénération. Les deux membres postérieurs sont sectionnés à un même niveau. Le gauche, laissé tel, sert de témoin; la surface de section du droit est badigeonnée avec une solution diluée d'acide acétique. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant une concentration de 25 %.

Sur un total de 16 animaux d'expérience, 10 donnent, à partir des membres traités, des régénérations qui sont plus importantes que des « côtés » témoins; dans quatre cas, elles sont équivalentes, et dans deux, mieux développées des « côtés » témoins.

Les quatre figures ci-après montrent la diversité des régénérats obtenus. Dans son ensemble, le traitement a nettement influencé la régénération dans un sens favorable.

Les phénomènes de mortification, qui normalement s'observent, après une simple amputation, dans les tissus internes de l'extrémité du moignon de membre, sont considérés nécessaires pour que la régénération s'établisse. C'est le stimulus initial du processus. Ses causes efficientes sont, d'une part, les produits de dégradation des tissus et, d'autre part, conditionnée par la première, l'activité des cellules saines libérées des structures tissulaires moins détruites. L'application de la solution d'acide acétique accentue ces phénomènes de mortification et, corrélativement, la régénération en est d'autant favorisée. A cette action favorable s'en ajoute une autre qui concerne l'épiderme. Celui-ci dans le cas de l'amputation simple, est peu atteint par la mortification, rapidement il recouvre la surface de blessure et, avant que les éléments actifs des tissus internes aient pu se manifester, forme un obstacle cicatriciel à la régénération. Après le badigeonnage à l'acide acétique, l'épiderme, à l'opposé du cas précédent,

est lui aussi très mortifié, sa croissance en est d'autant retardée et la cicatrisation, moins hâtive, inhibe peu ou pas la régénération.



Dans les limites de notre expérience, les phénomènes de mortification ont un double effet sur le rétablissement total ou partiel du pouvoir de régénération. Ceux-ci, plus importants que dans le cas d'une simple amputation, intéressent un plus grand nombre d'éléments, il y a, là, un premier facteur d'ordre quantitatif. Le second facteur, auquel il faut attribuer un rôle très important, concerne la mortification particulière de l'épiderme. C'est elle qui permet de rétablir l'équilibre d'activité de croissance entre les tissus internes et l'épiderme, équilibre qui est nécessaire pour que la régénération s'effectue.

L'observation histologique montre, qu'à l'extrémité du moignon de membre, il existe une zone intermédiaire entre celle de mortification totale et celle d'entière vitalité, dont la structure des tissus doit correspondre à l'état de « dédifférenciation histologique » des Auteurs.

Si, chez les Anoures, à un stade avancé de leur développement, l'insuffisance des phénomènes de mortification, qui normalement s'y constate après un simple traumatisme, n'est pas uniquement la cause de la perte du pouvoir de régénération, les résultats de cette expérience montrent que ces phénomènes ont au moins une importance considérable dans le processus régénératif.

BIOCHIMIE. — Isolement de trois nouveaux stéroïdes réducteurs dans les urines de femmes enceintes. Note de MM. ÉTIENNE-ÉMILE BAULIEU et MAX-FERNAND JAYLE (1), présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs ont mis en évidence dans les urines de femmes enceintes trois cétostéroïdes réducteurs; ceux-ci sont absents des urines en dehors de la grossesse et ils sont différents des métabolites isolés après administration de cortisol, cortisone, corticostérone, 11-désoxy-17-hydroxycorticostérone, 15-hydroxyprogestérone et progestérone. L'origine placentaire de ces trois stéroïdes est discutée.

Le point de départ de nos recherches est la constatation de résultats divergents lorsque, au cours de la grossesse, on évalue dans les urines, après hydrolyse enzymatique, les corticoïdes réducteurs (²), les corticoïdes DNPH (³), les 17-hydroxycorticoïdes (⁴), les corticoïdes formaldéhydogènes (⁵) et acétal-déhydogènes (⁶). Les trois dernières catégories de corticoïdes ne subissent aucune augmentation significative du début au terme de la gestation. En revanche, les « corticoïdes » réducteurs et les corticoïdes-DNPH augmentent régulièrement de la quinzième à la quarantième semaine après les dernières règles.

TABLEAU I.

Mois de grossesse	0 (*).	1-3.	4-5.	6.	7-8.	9-terme.
Corticoïdes réducteurs (2)	10	9,4	15,0	18,5	20,3	24,0
Corticoïdes DNPH (3)	8	7,0	11,0	14,0	17,5	28,0
17-hydroxycorticoïdes (*)	4	_	4,5	4,2	4,3	5, 0
Corticoïdes formaldéhydogènes (5)	8	_	9,0	9,0	12,0	9,0
Corticoïdes acétaldéhydogènes (6)	35	man	3,5	4,2	4, r	4.5

(*) Moyennes de nos résultats chez les femmes normales en phase folliculaire.

Nous avons fractionné par chromatographie sur papier ces substances réductrices, provenant d'urines de grossesses normales de trente à trente-quatre semaines.

Mode opératoire. — Les urines sont extraites par HCCl₃ à pH 7 (fraction libre), puis hydrolysées par les enzymes du suc digestif d'Hélix Pomatia L. (glycuronidase et sulfatases) et réextraites par HCCl₃ (fraction conjuguée). Seule la fraction conjuguée est étudiée. On leur applique le fractionnement de partage C₆H₆-H₂O (1/10); la chromatographie sur papier ne révèle pas la présence de stéroïdes réducteurs dans la fraction benzénosoluble. La fraction hydrosoluble est extraite par HCCl₃ et soumise au réactif T de Girard. La fraction cétonique est chromatographiée sur une colonne de Florisil; différents mélanges HCCl₃—CH₃OH sont utilisés pour l'élution. Les éluats sont chromatographiés sur papier Whatmann n° 2 par le système toluène, acétate d'éthyl (9/1)-méthanol, eau (5/5) et sur papier Whatmann n° 4 par les systèmes toluène-propylèneglycol d'une part et benzène, hexane (5/5)-propylèneglycol d'autre part. Les stéroïdes réducteurs sont repérés par le chlorure de triphényltétrazolium (TPTZ) en milieu alcalin.

Résultats. — Le tableau II montre l'existence dans la fraction hydrosoluble de « corticoïdes » réducteurs et DNPH qui ne sont pas expliqués par les autres déterminations de corticoïdes. Après séparation de Girard, 70 % des stéroïdes réducteurs se retrouvent dans la fraction cétonique et les 4/5° d'entre eux sont élués du Florisil par le mélange HCCl₃, CH₃ OH (9/1).

TABLEAU H.

	Urines de femmes enceintes.			
	HCCl ₃ (8).	Benzène (8).	Eau (8).	
Corticoïdes réducteurs (2)	27,3	9,0	18,5	
Corticoïdes DNPH (3)	. 32	.20,0	12,5	
17-hydroxycorticoïdes (*)	. 4	1,8	1,4	
Corticoïdes formaldéhydogènes (5)	. 9,8	_	4,5	
Corticoïdes acétaldéhydogènes (6)	4,0	2,5	2,5	
17-cétostéroïdes (7)	, -	8,0	Ι,Ο	
Pregnandiol	. –	_	0	

Par chromatographie sur papier on met en évidence trois stéroïdes réducteurs moins polaires que la cortisone ; nous en donnons quelques caractéristiques sur le tableau III.

TABLEAU III.

Migration sur	~ ~				HIO ₄ + MDB (14).	DNPH (15).	H ₃ PO ₄ . (16) _e
1.	1-2	. +	О	Gris	. +	Jaune	Jaune-vert
2.	2-3	. +	0	Rose	+	Jaune (17)	Jaune-vert (17)
3 (18).	3-4		0	0	0	0	Jaune-vert

Commentaires. — 1° Avec es mêmes méthodes, nous n'avons pas trouvé de substances réductrices ayant les mêmes propriétés dans les urines de sujets normaux et atteints d'hypercorticisme surrénalien. De même après administration de cortisone, de cortisol, corticostérone, [11-désoxy-17-hydroxycorticostérone, 17-hydroxyprogestérone et progestérone, nous n'avons pu détecter de métabolites ayant ces propriétés. Il paraît probable que ces stéroïdes réducteurs proviennent du placenta. Cette supposition est encore renforcée par la mise en évidence de ces métabolites chez une femme enceinte atteinte de maladie d'Addison (4°).

2° La nature stérolique de ces métabolites cétoniques et réducteurs est très probable, en raison de leurs caractères de solubilité, de leur comportement chromatographique, des propriétés rapportées sur le tableau III et des réactions de caractérisation par les acides sulfurique, dinitrobenzoïque et phosphomolybdique.

Les études concernant la préparation à l'état pur de ces métabolites et la recherche de leur précurseur sont en cours.

- (1) Avec la collaboration technique de Monique de Vigan.
- (2) R. D. H. HEARD, H. SOBEL et E. H. VENNING, J. Biol. Chem., 163, 1946, p. 687.
- (3) Réagissant avec la dinitrophénylhydrazine : A. G. Gornall et M. P. Mac Donald, J. Biol. Chem., 201, 1953, p. 278.

- (1) R. H. Silber et C. C. Porter, J. Biol. Chem., 210, 1954, p. 923.
- (5) W. H. DAUGHADAY, H. JAFFÉ et R. H. WILLIAMS, J. Clin. Endocrinol., 8, 1948, p. 166.

(6) R. J. Cox, Biochem. J., 52, 1952, p. 340.

(7) W. ZIMMERMANN, Ztschr. F. Physiol. Chem., 233, 1935, p. 257.

(8) Voir texte : mode opératoire.

- (9) Les chiffres indiquent le R_E , c'est-à-dire la migration par rapport à la cortisone; ils sont approximatifs car ils varient avec les systèmes utilisés.
 - (10) Bleu de tétrazolium en milieu alcalin.

(11) Triphényltétrazolium en milieu alcalin.

(12) $D\acute{e}tection$: a. absorption dans l'ultraviolet à 2500 Å; b. fluorescence jaune en lumière de Wood après chauffage en milieu sodique.

(13) Métadinitrobenzène en milieu potassique.

(14) Oxydation périodique en milieu tétraméthylammonium puis métadinitrobenzène en milieu potassique.

(15) 2.4-dinitrophénylhydrazine en milieu chlorhydrique

(16) Fluorescence en lumière de Wood après chauffage en milieu phosphorique.

(17) Atypique.

(18) Un quatrième corps plus polaire est en voie d'isolement.

(19) E. E. BAULIEU, H. BRICAIRE et M. F. JAYLE, J. Clin. Endocrinol., 16, 1956, p. 690.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Sur la décarboxylation de l'acide mésoxalique. Propriétés décarboxylantes de l'homocystéine. Note de M. André Touzé et M^{me} Geneviève Brunel-Capelle, présentée par M. Raoul Combes.

L'homocystéine décarboxyle l'acide mésoxalique et présente un comportement voisin de celui de la cystéine. La réactivité de ces deux composés s'avère cependant différente et fait ressortir l'influence de la configuration moléculaire des catalyseurs dans le processus de décarboxylation.

Dans une précédente Note, Y. Guitton et l'un de nous (¹) attiraient l'attention sur l'importance, dans la réaction de décarboxylation de l'acide mésoxalique, de la configuration moléculaire du catalyseur,

$$HOOC.C(OH)_2.COOH \xrightarrow{R.SH} HOOC.CH(OH)_2 + CO_2$$

et montraient que la présence d'un radical amine libre au voisinage du groupe thiol actif modifiait profondément l'allure du phénomène. C'est ainsi qu'en présence de cystéine, il n'apparaît plus, au cours du processus, des quantités stœchiométriques d'acide glyoxylique et d'anhydride carbonique. Une réaction secondaire entre l'acide glyoxylique apparu et la cystéine, réaction conduisant à la formation d'une thiazolidine, est vraisemblablement à l'origine de cette constatation.

Nous nous proposons, ici, de donner les résultats obtenus avec l'homocystéine, homologue supérieur de la cystéine, présentant un allongement de la chaîne carbonée avec éloignement des fonctions thiol et amine.

La décarboxylation de l'acide mésoxalique par l'homocystéine a été appréciée, en atmosphère d'azote, à la température de 38°, à l'appareil de Warburg. Elle s'effectue dans la zone acide des pH, mais le pH optimum, situé, dans ce cas, à 3,9-4,0 est nettement plus élevé que celui déterminé pour la cystéine, 2,5. La vitesse de décarboxylation croît avec la concentration en substrat et tend vers une valeur limite atteinte pour une concentration au moins égale à M/10, la concentration en homocystéine étant de M/200. Dans les mêmes conditions de temps (60 mn) et de concentration en catalyseur (M/100), l'homocystéine possède une activité décarboxylante (6,2 mmol d'anhydride carbonique dégagé par litre et par heure) supérieure d'un tiers à celle de la cystéine.

A pH 3,9 et à la concentration optimale en substrat, l'étude de la cinétique de la réaction montre qu'en des temps égaux, il n'apparaît pas des quantités équivalentes d'anhydride carbonique. L'intensité de la décarboxylation croît pendant les 10 premières minutes et décroît ensuite régulièrement; après une heure d'action, la réaction s'arrête comme le montre le tableau suivant :

	CO ₂ de en millimolécu	0 0		CO ₂ dégagé en millimolécules par litre.		
Temps en minutes.	1er essai.	2º essai.	Temps en minutes.	1er essai.	2º essai.	
o à 5	0,37	0,36	. 45 à 50	0,12	0,12	
5 à 10	0,48	0,47	50 à 55	0,09	0,08	
10 à 15	0,45	0,45	55 à 60	0,09	0,08	
15 à 20	0,40	0,38	60 à 65	0,06	0,06	
20 à 25	0,31	0,31	65 à 70	0,06	0,06	
25 à 30	0,28	0,28	70 à 75	0,06	0,06	
3o à 35	0,21	0,21	75 à 80	0,04	0,04	
35 à 40	0,16	0,18	80 à 85	0,04	0,04	
40 à 45	. 0,16	0,16	· 85 à 90	0,03	0,03	

L'arrêt de la réaction ne peut être dû qu'à un blocage du catalyseur, car nous opérons toujours en présence d'un large excès de substrat. Ce blocage pourrait, comme dans le cas de la cystéine, se faire en deux temps : tout d'abord, formation d'un semimercaptal (¹) entre l'homocystéine et l'acide glyoxylique, puis cyclisation de ce semimercaptal pour donner un composé à noyau thiazine (II).

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-S\\ |\\ HOOC-CH-NH_2\ HO \end{array} \\ CH.\ COOH\\ |\\ HOOC \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_2-S\\ CH-NH \\ |\\ HOOC \end{array} \\ (II) \end{array}$$

La réaction de décarboxylation catalysée par l'homocystéine s'arrête

beaucoup plus rapidement que celle provoquée par la cystéine; il se pourrait que la tendance à la cyclisation du semimercaptal glyoxylique de l'homocystéine soit plus forte.

L'étude de la décarboxylation par l'homocystéine amène encore la constatation suivante : il n'y a pas formation de quantités équimoléculaires d'anhydride carbonique et d'acide glyoxylique. On constate un déficit en acide glyoxylique explicable par une interaction entre l'homocystéine et ce dernier composé.

En résumé, cystéine et homocystéine présentent, dans leur action sur l'acide mésoxalique, les points communs suivants : vitesse de décarboxylation non constante, absence de stœchiométrie entre les produits de la décarboxylation. Toutefois, l'homocystéine se distingue de la cystéine par son pouvoir décarboxylant plus notable. Ce fait ne peut s'expliquer que par la différence qui existe entre ces deux composés dans la position respective de leurs fonctions amino et thiol.

(1) Y. Guitton et G. Brunel-Capelle, Comptes rendus, 242, 1956, p. 2057.

IMMUNOLOGIE. — Propriétés immunologiques de l'albumine de Cheval traitée par le formol et la chaleur : anaphylaxie chez le Cobaye. Note de M. Jean-Jacques Pérez, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'albumine ainsi traitée perd presque complètement le pouvoir de déclencher des crises anaphylactiques chez les animaux sensibilisés à l'albumine; diminue son pouvoir sensibilisant, mais ne lui fait pas acquérir une nouvelle spécificité antigénique.

Dans deux Notes précédentes (¹), nous avons étudié les propriétés immunologiques de l'albumine cristallisée du sérum de Cheval formolée et chauffée dans des conditions données (²). Pour cela, nous avons examiné le pouvoir précipitant spécifique de l'albumine normale et de l'albumine formolée-chauffée (A. F. C.) avec des immunsérums de Lapin anti-albumine et anti-A. F. C.

Nous avons étendu l'étude des propriétés immunologiques de l'A. F. C. à l'anaphylaxie chez le Cobaye et constaté les faits suivants : 1° Si on sensibilise des cobayes par une injection sous-cutanée de 0,20 cm³ d'une solution d'albumine à 5 %, on constate que ces animaux sont sensibles à une injection déchaînante (³) d'albumine : 94 % ont, en effet, des crises mortelles et 6 % des crises très violentes. Par contre, ces animaux ont une faible sensibilité à une injection d'A. F. C. : 30 % n'ont pas de crise, 60 % ont de faibles crises (4) et 10 % ont des crises assez fortes — mais jamais mortelles — apparaissant plusieurs minutes après l'injection alors

qu'avec l'albumine normale les crises débutent entre 30 s et 1 mn après l'injection. En outre, les animaux qui ont eu une crise anaphylactique par injection d'A. F. C. ont généralement une crise mortelle ou très violente si on leur injecte. 30 mn après rétablissement, de l'albumine normale; 2º Si on sensibilise des cobayes par une injection sous-cutanée d'A. F. C., les animaux sont peu ou pas sensibles à une injection déchaînante d'A. F. C. ou d'albumine. Plus précisément, avec l'A. F. C. 50 % des animaux ont des crises très faibles et 50 % n'ont pas de crise. Le pourcentage est sensiblement le même avec l'albumine normale; 3° Si on sensibilise des cobayes par deux injections sous-cutanées d'A. F. C. faites à 4 jours d'intervalle, ces animaux sont sensibles à l'A. F. C. et à l'albumine normale. En effet. par injection déchaînante d'A. F. C. 20 % des animaux n'ont pas de crise, 20 % ont des crises faibles, 45 % des crises très fortes et 15 % des crises mortelles. Par injection d'albumine normale, les pourcentages sont du même ordre de grandeur, mais le nombre des crises mortelles est cependant plus élevé.

Nous voyons que les résultats obtenus par l'étude de l'anaphylaxie chez le Cobaye sont superposables à ceux obtenus par l'étude du pouvoir précipitant des immunsérums de Lapin. On observe dans le cas de la sensibilisation du Cobaye, comme dans celui de l'immunisation du Lapin, une grande diminution du pouvoir antigénique de l'albumine sous l'action du formol et de la chaleur puisqu'il faut deux injections sous-cutanées d'A. F. C. pour sensibiliser les animaux alors qu'une seule injection souscutanée ou intrapéritonéale est suffisante avec l'albumine. En outre, même avec deux injections d'A. F. C., le pourcentage des animaux sensibilisés est moins grand qu'avec une injection d'albumine. D'autre part, de même qu'un certain nombre d'immunsérums antia-lbumine précipitent légèrement avec l'A. F. C., un certain nombre de cobayes sensibilisés avec l'albumine réagissent à une injection déchaînante d'A. F. C. Enfin, de même que la totalité des anticorps anti-A. F. C. est précipitée par l'albumine normale, les cobayes sensibilisés avec l'A. F. C. sont aussi sensibles à l'albumine normale qu'à l'A. F. C. Le traitement de l'albumine par le formol et la chaleur lui a donc presque complètement fait perdre le pouvoir de déclencher des crises anaphylactiques chez des cobayes sensibilisés avec de l'albumine, a diminué son pouvoir sensibilisant mais n'a cependant pas fait acquérir à l'albumine une spécificité anaphylactique nouvelle. Il peut paraître paradoxal que les animaux sensibilisés avec l'albumine ne soient que peu ou pas sensibles à l'A.F.C. tandis que les animaux sensibilisés à l'A. F. C. sont aussi sensibles - sinon davantage - à l'albumine qu'à l'A. F. C. Ce fait est, d'ailleurs, comparable à celui que nous avons vu (1) dans le cas des réactions de précipitation des immunsérums de Lapin et peut s'expliquer par les mêmes hypothèses (5) : 10 les facteurs qui interviennent pour diminuer l'affinité et ralentir ou supprimer la réaction de précipitation antigène-anticorps dans le système immunsérum antialbumine-A.F. C. peuvent contribuer à diminuer l'intensité du choc anaphylactique ou à le supprimer car on peut penser que la rapidité de l'union de l'antigène à l'anticorps est un des facteurs de l'intensité de la crise anaphylactique; 2° l'albumine aurait deux catégories de motifs antigéniques dont l'une seulement serait détruite par l'action du formol et de la chaleur. Le motif non détruit serait moins antigénique que l'autre (c'est-à-dire que les anticorps adaptés à ces motifs se formeraient par une immunisation ou une sensibilisation plus énergique). Les animaux sensibilisés par une injection d'albumine auraient donc surtout des anticorps adaptés à la première catégorie de motifs antigéniques: d'où faible ou nulle réaction avec l'A. F. C. Au contraire, les animaux sensibilisés avec l'A. F. C. n'auraient que des anticorps adaptés au second type de motif antigénique : d'où réaction aussi bien avec l'albumine qu'avec l'A. F. C.

Ces deux explications des phénomènes observés ne s'excluent pas l'une l'autre, mais, au contraire, peuvent se compléter.

(1) J.-J. Pérez, Comptes rendus, 241, 1955, p. 1181; J.-J. Pérez et C. Sergent, Comptes rendus, 242, 1956, p. 204.

(2) La solution d'albumine à 5 % neutre et isotonique est additionnée de formol de façon à réaliser une concentration de 0,25 %. Après 16 h à la température du laboratoire, la solution est amenée à pH 7,2-7,3 avec de l'ammoniaque, puis chauffée 12 h à 100° en ampoule scellée.

(3) Dans la veine saphène externe préalablement dénudée.

(*) Même en injectant 5 cm³ d'A. F. C. alors qu'il suffit généralement de quantités dix fois moindre d'albumine pour déclencher une crise mortelle.

(5) Une explication s'appuyant sur la présence — à côté de l'A. F. C. — d'une impureté peu antigénique ou d'une trace d'albumine normale ne peut être retenue comme nous l'avons vu dans le cas des sérums précipitants (1).

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 10 m.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE SEPTEMBRE 1956.

(suite).

Observations sur la proportion des sexes chez les anguilles des Lagunes littorales de l'Adriatique, par Umberto d'Ancona. Extrait du 13º Biologisch saarboek, Dodonæa, 1946; 1 fasc. 23,5 cm.

Osservazioni e idee sulla determinazione del sesso, par Umberto d'Ancona. Estratto dal volume Centro di studio per la Biologia. Roma, 1946; 1 fasc. 24 cm.

Aspetti dell' organizzazione produttiva della pesca adriatica, par Umberto d'Ancona. Venezia, 1947; I fasc. 21 cm.

Costanza e individualita dei cromosomi, par Umberto d'Ancona. Estratto da Scientia. Anno 42, 1948; 1 fasc. 24 cm.

L'Intersessualità transitoria delle gonadi di alcuni Teleostei, par Umberto d'Angona. Estratto dal Bollettino di Zoologia. Vol. XV, nº 1-2-'3, 1948. Torino, Rosenberg et Sellier; 1 fasc. 24 cm.

Come si originano Le Specie, par Umberto d'Ancona. Estratto dal Bollettino della Società Adriatica di Scienze Naturali. Vol. XLIX, 1948. Trieste; 1 fasc. 24,5 cm.

Ermafroditismo ed intersessualità nei teleostei, par Umberto d'Ancona. Extrait du XIII^e Congrès International de Zoologie tenu à Paris du 21 au 27 juillet 1948. Paris, 1949; I fasc. 25 cm.

La Biologia nell' evoluzione del pensiero scientifico degli ultimi cento anni, par Umberto d'Ancona. Estratto dal volume: Nel Centenario del quarantotto. Padova, 1949; 1 fasc. 24 cm.

Corpi lutei nelle gonadi di teleostei ermafroditi, par Umberto d'Ancona. Estratto dal Bollettino della Societa Italiana di Biologia sperimentale. Vol. XXV, fasc. 6, 1949. Milano; 1 fasc. 24,5 cm.

Le dafnie di Nemi in un venticinquennio di osservazioni, par Umberto d'Ancona e L. Volterra d'Ancona. Estratto dal volume: Symposium sui fattori ecologici e genetici della speciazione negli animali. Supplemento a La Ricerca Scientifica. 1949; 1 fasc. 24 cm.

Rilievi statistici sulla pesca nell' alto adriatico, par Umberto d'Ancona. Estratto dell' Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Anno 1949-1950, Tomo CVIII; 1 fasc. 24 cm.

Il differenziamento della gonade e l'inversione sessuale degli Sparidi, par Umberto d'Ancona. Estratto da Archivio di Oceanografia e Limnologia. Anno VI, fasc. II-III, 1949. Trento, Tipografia Editrice Mutilati e invalidi, 1950; 1 fasc. 24,5 cm.

Ermafroditismo ed intersessualità nei Teleostei, par Umberto d'Ancona. Estratto de Experientia. Vol. V, 1949. Basel; 1 fasc. 29,5 cm.

L'opera di Giovanni Canestrini nella Zoologia del suo tempo, par Umberto d'Ancona. Trento, 1950; 1 fasc. 24 cm.

Accrescimento nucleare e corredo cromosomico, par UMBERTO D'ANCONA. Estratto dal Monitore Zoologico Italiano, supplemento al volume LIX. Firenze, Macri, 1951; 1 fasc. 23,5 cm.

Détermination et différenciation du sexe chez les poissons, par Umberto d'Ancona. Extrait des Archives d'Anatomie microscopique et de Morphologie expérimentale. Paris, 1950; 1 fasc. 24 cm.

Il trofismo della Laguna Veneta e la vivificazione marina, par Umberto d'Ancona, Armando Faganelli, Fulvio Ranzoli. Estratto dagli: Atti della Società Internazionale di Limnologia teorica ed applicata. Vol. XI, 1951; 1 fasc. 24,5 cm.

Tentativi di deviazione sessuale in larve di Anfibi per mezzo di materiali gonadici adulti, par Umberto d'Ancona et Armando Sabbadin. Estratto dall' Archivio Zoologico Italiano. Vol. XXXVII, 1952. Torino, Rosenberg et Sellier; 1 fasc. 24 cm.

Territorial sexualization in the gonads of Teleosteans, par Umberto d'Ancona. Extrait de The Anatomical Record. Vol. CXIV, nº 4, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

Limiti e ritmi dell' accrescimento animale, par Umberto d'Ancona. Estratto dal Quaderno, nº 28, 1952. Roma; 1 fasc. 26,5 cm.

Problemi di idrobiologia valliva, par Umberto d'Ancona. Estratto dalla Rivista: Agricoltura delle Venezie, 1953. Venezia, Fantoni et Cie; 1 fasc. 23,5 cm.

Trattato di Zoologia, par Umberto d'Ancona. Turin, 1953; 1 vol. 24,5 cm.

Biologia generale, par Umberto d'Ancona. Padova, Cedam, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Rapport sur les recherches effectuées dans les Lagunes et les « Valli » du haut Adriatique, par Umberto d'Ancona. Extrait des Rapports et Procès-Verbaux des Réunions de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée. Vol. XII, 1954; 1 fasc. 27 cm.

Il trofismo della Laguna Veneta e la vivificazione marina, par Umberto d'Ancona, A. Faganelli, F. Ranzoli et V. Marchesoni. Estratto dall' Archivio di Oceanografia e Limnologia. Vol. IX, 1954. Venezia; 1 fasc. 29 cm.

The struggle for Existence, by UMBERTO D'ANCONA. Leiden, E. J. Brill, 1954; 1 fasc. 25 cm.

(à suivre.)